



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

MISKA OLIN
DIESELPAKOKAASUN HIUKKASPÄÄSTÖJEN
MUODOSTUMISPROSESSIN SIMULOINTI

Diplomityö

Tarkastajat:

Apul. prof. Miikka Dal Maso

ja prof. Jorma Keskinen

Tarkastajat, aihe ja kieli hyväksytty

luonnontieteiden tiedekuntaneuvoston
kokouksessa 9.10.2013

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

OLIN, MISKA: Dieselpakokaasun hiukkaspäästöjen muodostumisprosessin simulointi

Diplomityö, XI + 92 sivua

Joulukuu 2013

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastajat: Apul. prof. Miikka Dal Maso ja prof. Jorma Keskinen

Avainsanat: dieselpakokaasu, hiukkaspäästöt, laimennin, cfd, simulointi, aerosoli, nukleatio, kondensaatio, koagulaatio

Tämän diplomityön tarkoituksena oli kehittää ANSYS FLUENT-virtauslaskentaohjelmistoa varten malli, jolla voidaan simuloida dieselpakokaasun hiukkaspäästöjen muodostumisprosessia. Mitattujen hiukkaskokojakaumien ennustaminen mallilla vaatii nukleaationopeuden ja kondensoituvien kaasujen pitoisuuksien sovittamisen, mutta eri parametrien vaikutuksia muodostuneeseen jakaumaan voidaan tutkia jo sovitettun tilanteen ratkaisun perusteella.

Mallin toimintaa tutkittiin vertaamalla simuloituja linja-auton ja henkilöauton hiukkaspäästöjä mitattujen kanssa. Linja-autosimulaatioissa havaittiin, että syntynyt hiukkasjakauma on hyvin herkkä pakokaasun rikkihappo- ja hiilivetypitoisuuksille, ja että suurin osa nukleatiosta ja kondensaatiosta on tapahtunut 0.1–0.2 s aikana pakoputkesta poistumisen jälkeen. Vielä kauempanakin kaasufaasiin on jäänyt vielä suuri osa kondensoituvia kaasuja, mutta näiden nopea laimeneminen hidastaa kyseisten prosessien jatkumista eteenpäin. Henkilöautosimulaatiossa havaittiin, että eri mallien toiminta ja tulokset poikkeavat hieman toisistaan, mutta kaikkien tulokset ovat kuitenkin lähellä mitattuja tuloksia. Laivapäästöjen simulointiin nukleationopeuden laskentaa olisi jatkokehitettävä laivapolttoaineiden suurien rikkipitoisuuksien vuoksi.

Laboratorioskaalaisessa laimentimessa, joka voisi tuottaa samanlaisen hiukkasjakauman kuin vastaavassa todellisessa ulkoilmalaimenemisessä syntyisi, tapahtuva hiukkasten muodostumisprosessi ei matalan turbulentsisuuden vuoksi voi olla täysin samanlainen kuin ulkoilmatilanteessa. Tällöin kaasujen kulkemat jäähtymis-laimenemisreitit laimentimessa eivät vastaa ulkoilmatilanteen reittejä. Simulaatioiden perusteella laimentimen optimaaliset käyttöparametrit löytämällä voidaan kuitenkin tuottaa samanlainen hiukkasjakauma yksinkertaisellakin laimentimella. Turbulenttisella laimentimella hiukkasia muodostuu enemmän, mutta voimistunut seinämädepositio tulee haasteeksi.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Science and Engineering

OLIN, MISKA: Simulation of the Formation Process of Diesel Exhaust Particle Emissions

Master of Science Thesis, XI + 92 pages

December 2013

Major: Advanced Engineering Physics

Examiners: Assoc. prof. Miikka Dal Maso and prof. Jorma Keskinen

Keywords: diesel exhaust, particle emissions, diluter, cfd, simulation, aerosol, nucleation, condensation, coagulation

The purpose of this Master's Thesis was to develop a model for ANSYS FLUENT CFD-software, which can be used to simulate the formation process of diesel exhaust particle emissions. To predict measured particle size distributions by the model, fitting of the nucleation rate and the concentrations of condensing gases is needed, but the effects of different parameters to the formed distribution can be examined by using the solution of an already fitted case.

The functioning of the model was examined by comparing the simulated particle emissions of a bus and a passenger car with the measured ones. It was observed in the bus simulations, that the formed distribution is very sensitive to the concentrations of sulfuric acid and hydrocarbons in exhaust, and that the major part of nucleation and condensation is occurred within a time of 0.1–0.2 s after exhaust is released from the exhaust pipe. Even further, a high amount of condensing gases has still remained in the gas phase, but rapid dilution of these gases decelerates the continuing of these processes. It was observed in the passenger car simulation, that the functioning and the results of different models differ slightly, but the results are, however, near the measured ones. To simulate marine diesel emissions, the calculation of the nucleation rate should be developed further because of the high fuel sulfuric content of marine fuels.

In a laboratory-scale diluter, which could produce a particle distribution corresponding to that formed in a real-world outdoor dilution case, the formation process of particles cannot be completely the same as in an outdoor case. In the laboratory case, cooling-diluting paths of gases in a diluter are different than in an outdoor case. According to the simulations, a similar particle distribution can, however, be produced even with a simple diluter if the optimal parameters for operating the diluter are found. More particles are formed in a turbulent diluter, but increased wall deposition will become a challenge.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston Fysiikan laitoksella aerosolifysiikan laboratoriossa. Työ on tehty osana “Trends in Real-World Particle Emissions of Diesel and Gasoline Vehicles” (TREAM) ja “Measurement, Monitoring and Environmental Assessment” (MMEA) -hankkeita.

Ensiksi haluan kiittää diplomi-insinööri Anssi Arffmania työni ohjauksesta sekä hyvästä opastuksesta virtauslaskentaan. Lisäksi haluan kiittää työni tarkastajia apulaisprofessori Miikka Dal Masoa hyvistä neuvoista aerosolien mallinnukseen sekä professori Jorma Keskistä saatuaani työskennellä aerosolifysiikan laboratoriossa jo opiskelujeni alkuajoista lähtien. Kiitokset myös saman työhuoneen kanssani jakaville tekniikan tohtori Jaakko Yli-Ojanperälle ja diplomi-insinööri Antti Rostedtille, joilta saamiani teknisiä neuvoja olen päässyt hyödyntämään sekä työssäni että vapaa-ajalla jo töiden alusta lähtien. Kiitokset kuuluvat myös koko aerosolifysiikan laboratorion henkilökunnalle erinomaisesta työilmapiiristä.

Erityisesti haluan kiittää rakkaitani, vaimoani Minnaa ja tytärtäni Victoriaa, jotka ovat antaneet syyn siirtää ajatukset pois työasioista työajan ulkopuolella.

Tampereella 22.11.2013

Miska Olin

SISÄLLYS

| | |
|--|----|
| 1. Johdanto | 1 |
| 2. Dieselmoottorin pakokaasupäästöt | 3 |
| 2.1 Kaasumaiset päästöt | 3 |
| 2.1.1 Vesihöyry | 5 |
| 2.1.2 Rikkihappo | 5 |
| 2.1.3 Hiilivedyt | 6 |
| 2.1.4 Muut kaasut | 7 |
| 2.2 Hiukkaspäästöt | 7 |
| 2.2.1 Autojen hiukkaspäästöt | 7 |
| 2.2.2 Laivojen hiukkaspäästöt | 10 |
| 3. Dieselpakokaasun hiukkaspäästöjen mallintaminen | 11 |
| 3.1 Kaasujen ominaisuudet | 11 |
| 3.1.1 Kuiva ilma | 11 |
| 3.1.2 Vesihöyry | 13 |
| 3.1.3 Rikkihappo | 13 |
| 3.1.4 Hiilivety | 14 |
| 3.1.5 Kaasujen seos eli fluidi | 15 |
| 3.2 Päästöhiukkasten fysiikkaa | 15 |
| 3.2.1 Logaritmi-normaali jakauma | 15 |
| 3.2.2 Moodien ominaisuudet | 16 |
| 3.2.3 Faasien ominaisuudet | 20 |
| 3.3 CFD-ohjelmiston toimintaperiaate | 21 |
| 3.4 Modaalinen aerosolidynamiikkamallinnus | 23 |
| 3.4.1 Hiukkaskokojakaumien momentit | 23 |
| 3.4.2 Konvektiotermi | 25 |
| 3.4.3 Diffuusiokermi | 25 |
| 3.4.4 Nukleaatitermi | 26 |
| 3.4.5 Kondensaatiokermi | 29 |
| 3.4.6 Koagulaatiokermi | 36 |
| 3.4.7 Termoforeesitermi | 41 |
| 3.4.8 Hiukkasfaasin ja fluidin väliset kytkennät | 42 |
| 3.4.9 Muut hiukkasiin vaikuttavat prosessit | 43 |
| 4. Ulkoilmatapausten simulaatiot ja tulokset | 44 |
| 4.1 Linja-autotapaus | 44 |
| 4.1.1 Hiukkaspäästöjen simulointi | 44 |
| 4.1.2 Tulosten tarkastelu | 51 |
| 4.1.3 Eri parametrien keinotekoinen muuttaminen | 58 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.1.4 | Hiukkasten muodostumisprosessi | 60 |
| 4.2 | Henkilöautotapaus | 64 |
| 4.2.1 | Hiukkaspäästöjen simulointi | 64 |
| 4.2.2 | Tulosten ja mallien vertailu | 65 |
| 4.3 | Laivatapaus | 70 |
| 4.3.1 | Hiukkaspäästöjen simulointi | 70 |
| 4.3.2 | Tulokset | 71 |
| 4.4 | Laimeneminen eri ajoneuvotapauksissa | 73 |
| 5. | Laboratorioskaalainen pakokaasulaimennin | 74 |
| 5.1 | Laimentimien ongelmat | 74 |
| 5.2 | Laimentimen simulointi | 75 |
| 5.3 | Laimentimessa syntynyt hiukkasjakauma | 77 |
| 5.3.1 | Laimentimen parametrien muuttaminen | 78 |
| 6. | Yhteenveto | 82 |
| | Lähteet | 85 |

SYMBOLIT JA LYHENTEET

Latinalaiset kirjainmuuttujat

| | |
|------------------------------|--|
| A | laimenemisprofiilin etukerroin |
| \mathbf{A} | fyysisen pinnan normaalivektori |
| $A_{1/2}, A_{ph_i}$ | faasin ph_i ulkopinta-ala hiukkasessa |
| A_p | hiukkasen ulkopinta-ala |
| AFR | palamisilman ja polttoaineen massasuhde (engl. Air to Fuel Ratio) |
| B | laimenemisprofiilin eksponentti |
| C_c | Cunninghamin liukukorjauskerroin |
| C_i | komponentin tai moodin i konsentraatio |
| \bar{c}_i | kaasun i keskimääräinen terminen nopeus |
| \bar{c}_p | hiukkasen keskimääräinen terminen nopeus |
| $c_{p,i}$ | komponentin i ominaislämpökapasiteetti |
| CMD_j | (moodin j) lukumäärämediaanihalkaisija (engl. Count Median Diameter) |
| $coag_{j1 \rightarrow j2,k}$ | koagulaation lähdetermi momentille k (moodista $j1$ moodiin $j2$) |
| $cond_k$ | kondensaation lähdetermi momentille k |
| CR | rikkidioksidin konversoituva osuus rikkitrioksidiksi (engl. Conversion Rate) |
| CSD | kondensaationieluhalkaisija (engl. Condensation Sink Diameter) |
| d_0 | nokimoodin primäärihiukkasen halkaisija |
| d_c | core-hiukkasen ytimen halkaisija |
| D_{eff} | tehollinen diffuusiokerroin |
| $\bar{D}_{eff,k}$ | momentilla k painotettu keskiarvo tehollisesta diffuusiokertoimesta |
| D_f | hiukkasen fraktaalidimensio |
| d_i | kaasumolekyylin i halkaisija |
| D_{laim} | laimentimen halkaisija |
| $D_{m,i}, D_{lam}$ | komponentin i laminaarinen diffuusiokerroin eli massadiffuusiokerroin |
| $D_{m,p}$ | hiukkasen laminaarinen diffuusiokerroin eli massadiffuusiokerroin |
| d_p | hiukkasen halkaisija |
| $d_{p,\bar{m}}$ | hiukkasjakauman keskimääräistä massaa vastaavan hiukkasen halkaisija |
| $D_{pakoputki}$ | pakoputken halkaisija |
| D_t | turbulentti diffuusiokerroin |
| DOF_i | kaasun i vapausasteiden lukumäärä (engl. Degrees of Freedom) |
| DR_i | komponentin i laimennussuhde (engl. Dilution Ratio) |

| | |
|-------------------|--|
| F_{diff} | diffuusiovuo |
| F_{therm} | termoforeesin aiheuttama vuo |
| FSC | polttoaineen rikki pitoisuus (engl. Fuel Sulfuric Content) |
| \mathbf{g} | putoamiskiihtyvyyssvektori |
| GSD, σ | geometrinen keskihajonta (engl. Geometric Standard Deviation) |
| h | faasin korkeus hiukkasessa |
| k, TKE | turbulenssin kineettinen energia |
| J | nukleaationopeus |
| J_{cla} | klassisen nukleaatioteorian mukainen nukleaationopeus |
| k_B | Boltzmannin vakio |
| K_i | Kelvinin kerroin komponentille i |
| $k_{lam,i}$ | kaasun i laminaarinen lämmönjohtavuus |
| $k_{nuc,corr}$ | nukleaationopeuden korjauskerroin |
| $k_{nuc,pre}$ | nukleaation reaktionopeuskerroin |
| $K_{p1,p2}$ | koagulaatiokerroin |
| Kn_c | Knudsenin luku koagulaatiolle |
| Kn_i | Knudsenin luku kaasulle i |
| L_{laim} | laimentimen pituus |
| m_i | kaasun i molekyyli massa |
| m_i^* | kriittisessä klusterissa olevan komponentin i massa |
| M_i | kaasun i moolimassa |
| M_k | hiukkasjakauman k . momentti |
| m_p | hiukkasen massa |
| $m_{p,j,i}$ | moodissa j olevan hiukkasen komponentin i massa |
| m_{ph} | faasin ph massa hiukkasessa |
| $n_j(d_p)$ | hiukkaslukumäärän tiheysfunktio moodissa j |
| N, N_j, N_{tot} | hiukkasten kokonaislukumäärä moodissa j |
| $N_{j,0}$ | moodin j hiukkaskonsentraatio laimentumattomassa pakokaasussa |
| N_i^* | molekyylien i lukumäärä nukleatioyhtymässä |
| $N_{i,p}$ | molekyylien i lukumäärä hiukkasessa |
| nuc_k | nukleaation lähdetermi momentille k |
| p | paine |
| $p_i, p_{i,air}$ | kaasun i osapaine (ulkoilmassa) |
| p_i° | kaasun i saturaatiohöyrynpaine |
| $PDR_{\dot{m}}$ | primäärilaimentimen massavirtauksista laskettu laimennussuhde (engl. Primary Dilution Ratio) |
| $PDR_{\dot{V}}$ | primäärilaimentimen tilavuusvirtauksista laskettu laimennussuhde |
| PDT | primäärilaimentimen laimennusilman lämpötila (engl. Primary Dilution air Temperature) |

| | |
|-----------------------|--|
| PRH | primäärilaimentimen laimennusilman kosteus (engl. Primary Dilution air humidity) |
| r | etäisyys hiukkasen keskipisteestä |
| R | yleinen kaasuvakio |
| R_c | hiukkasten törmäystaajuus yhteen hiukkaseen |
| R'_c | hiukkasten törmäystaajuus hiukkaspopulaatioon |
| $R_{in,i}$ | kaasun i molekyylivirta hiukkasen pinnalle |
| $R_{out,i}$ | kaasun i molekyylivirta hiukkasen pinnalta |
| Re | Reynoldsin luku |
| RH, RH_f | fluidin paikallinen suhteellinen kosteus (engl. Relative Humidity) |
| RH_{air} | ulkoilman suhteellinen kosteus |
| RH_{eq} | suhteellinen kosteus, jossa hiukkasfaasi on veden suhteen kondensaatiotasapainossa |
| \hat{S} | lähdetermi |
| S_i | kaasun i saturaatiosuhde |
| Sc_t | turbulenssin Schmidtin luku |
| Su_{air} | ilman Sutherlandin vakio |
| t | aika |
| T | fluidin paikallinen lämpötila |
| T_{air} | ulkoilman lämpötila |
| T_{exh} | laimentumattoman pakokaasun lämpötila |
| $T_{LJ,i}$ | kaasun i Lennard-Jones lämpötila |
| $therm_k$ | termoforeesin lähdetermi momentille k |
| \mathbf{u}, u, v, w | fluidin nopeusvektori ja -komponentit |
| \mathbf{u}_s | sedimentaation aiheuttama kuljetusnopeusvektori |
| \mathbf{u}_{therm} | termoforeesin aiheuttama kuljetusnopeusvektori |
| v_{wind} | tuulen nopeus |
| \dot{V} | tilavuusvirtaus |
| $V_{1/2}$ | faasin tilavuus hiukkasessa |
| V_i^1 | yhden kaasumolekyylin i tuoma tilavuuden lisäys hiukkaseen |
| V_{liq} | hiukkasen nestemäisen osan tilavuus |
| V_p | hiukkasen tilavuus |
| x | etäisyys pakoputkesta |
| $x_{C1,exh}$ | hiilivetyjen hiiliatomien kokonaismooliosuus laimentumattomassa pakokaasussa |
| $x_{hc,cond}$ | kondensoituvien hiilivetyjen mooliosuus kokonaishiilivedystä |
| x_i | komponentin i mooliosuus |
| $x_{i,air}$ | kaasun i mooliosuus ulkoilmassa |
| $x_{i,exh}$ | kaasun i mooliosuus laimentumattomassa pakokaasussa |

| | |
|-----------------|--|
| y | korkeus maanpinnasta |
| $Y_i, Y_{i,j}$ | komponentin i massaosuus (moodissa j) |
| $Y_{i,exh}$ | kaasun i massaosuus laimentumattomassa pakokaasussa |
| $Y_{ph,i}$ | komponentin i massaosuus faasista ph |
| $Y_{ph,i}^{eq}$ | komponentin i massaosuus faasista ph kondensaatiotasapainossa olevassa hiukkasessa |

Kreikkalaiset kirjainmuuttujat

| | |
|-------------------------|---|
| α_i | kaasumolekyylin i kiinnijäämistodennäköisyys eli akkommodaatio-kerroin |
| β_c | koagulaation korjauskerroin |
| β_i | Fuchs-Sutuginin korjauskerroin kaasulle i |
| Γ_i | komponentin i aktiivisuus fluidissa tai nestefaasissa |
| $\Gamma_{p,i}$ | komponentin i aktiivisuus hiukkasessa |
| ϵ | turbulenssin dissipaatio |
| κ, κ_j | moodin j korjauskerroin veden kondensaatiolle |
| λ_{AFR} | ilmakerroin |
| λ_{gas} | kaasun vapaa matka |
| $\lambda_{vap,i}$ | höyryn i vapaa matka |
| μ_f | fluidin laminaarinen dynaaminen viskositeetti |
| $\mu_{lam,i}$ | kaasun i laminaarinen dynaaminen viskositeetti |
| ν_f | fluidin laminaarinen kinemaattinen viskositeetti |
| ν_t | turbulentti viskositeetti |
| ρ_0 | nokimoodin primäärihiukkasen tiheys |
| ρ_{eff} | hiukkasen efektiivinen tiheys |
| ρ_f | fluidin tiheys |
| ρ_i | faasin i tiheys |
| ρ_{liq} | hiukkasen nestemäisen osan tiheys |
| ρ_p | hiukkasen tiheys |
| σ, σ_j, GSD | (moodin j) geometrinen keskihajonta (engl. Geometric Standard Deviation) |
| σ_i | komponentin tai faasin i pintajännitys |
| $\sigma_{LJ,i}$ | kaasun i Lennard-Jones pituus |
| $\tau_{c,intra/inter}$ | koagulaation vasteaika |
| ϕ | mallinnettava yleinen suure |
| ω | turbulenssin ominaisdissipaatio |

Alaindeksit

| | |
|-----------------------|--|
| <i>air</i> | ilma |
| <i>bg</i> | ilmakehän taustamoodi |
| <i>c</i> | haihtumattoman nukleaatiomoodin ydin |
| <i>core</i> | haihtumaton nukleaatiomoodi |
| <i>hc</i> | hiilivety (engl. Hydrocarbon) |
| <i>i</i> | kyseessä oleva komponentti |
| <i>j</i> | kyseessä oleva moodi |
| <i>k</i> | kyseessä olevan momentin numero tai sen nestekomponentti |
| <i>nuc</i> | haihtuva nukleaatiomoodi |
| <i>ph</i> | hiukkasen nestefaasi |
| <i>ph_i</i> | komponentin <i>i</i> sisältävä hiukkasen nestefaasi |
| <i>sa</i> | rikkihappo (engl. Sulfuric Acid) |
| <i>soot</i> | nokimoodi eli akkumulaatiomoodi |
| <i>w</i> | vesi |

Muut symbolit

| | |
|------------|-------------------------------|
| ∂ | osittaisdifferentiaalisymboli |
| d | derivaattasymboli |
| ∇ | gradientti |
| Δ | muutos |
| $[i]$ | kaasun <i>i</i> konsentraatio |

Kemialliset lyhenteet

| | |
|---------------------------------|--|
| Ar | argon |
| C ₁₂ H ₂₃ | dieselpolttoaineen keskimääräistä koostumusta vastaava hiilivety |
| C ₂₄ H ₅₀ | tetrakosaani |
| CO | häkä, hiilimonoksidi |
| CO ₂ | hiilidioksidi |
| H ₂ O | vesi |
| H ₂ SO ₄ | rikkihappo |
| N ₂ | typpi |
| NO _x | typen oksidi |
| O ₂ | happi |
| SO ₂ | rikkidioksidi |
| SO ₃ | rikkitrioksidi |

Kirjainlyhenteet

| | |
|-----------------------|---|
| CFD | virtauslaskenta (engl. Computational Fluid Dynamics) |
| ELPI | sähköinen alipaineimpaktori (engl. Electrical Low Pressure Impactor) |
| MAD | modaalinen aerosolidynamiikkamallinnus (engl. Modal Aerosol Dynamics) |
| MGO | laivapolttoaine (engl. Marine Gas Oil) |
| PM | hiukkasten kokonaismassa (engl. Particulate Mass) |
| PN | hiukkasten kokonaislukumäärä (engl. Particulate Number) |
| ppm _m | miljoonasosa massasta |
| ppm _n | miljoonasosa ainemäärästä |
| RANS | Reynolds-keskiarvotetut Navier-Stokes-yhtälöt |
| RNG- k - ϵ | Re-Normalisation Group k - ϵ -turbulenssimalli |
| SECA | rikkipäästöjen säännöstelyalue (engl. Sulfur Emission Control Area) |
| SMPS | skannaava liikkuvuuskokoluokittelija (engl. Scanning Mobility Particle Sizer) |
| SST- k - ω | Shear Stress Transport k - ω -turbulenssimalli |

1. JOHDANTO

Aerosolilla tarkoitetaan kaasumaisen väliaineen ja tämän sisältävien kiinteiden tai nestemäisten hiukkasten seosta ([Hinds 1999](#)). Kaasumolekyylit ovat usein kooltaan alle nanometrin luokkaa, mutta aerosolihiukkasten koko on nanometrejä tai mikrometrejä. Aerosolihiukkaspopulaatiossa hiukkaset ovat harvoin samankokoisia, vaan voivat olla polydispersiivisesti jakautuneet kokojensa suhteen. Monet luonnossa esiintyvät populaatiot ovat normaalijakautuneita, mutta hiukkaspopulaatiot taas ovat usein jakautuneet niin, että hiukkaskoon logaritmi on normaalijakautunut. Tällaista jakaumaa kutsutaan logaritmi-normaaliksi jakaumaksi ([Hinds 1999](#)). Usein kuitenkin samassa tilassa voi olla useampia erillisiä hiukkasjakaumia, jolloin kokonaisjakaumaa kutsutaan multimodaaliseksi.

Useat tutkimukset osoittavat, että hiukkasten hengittämisellä ja negatiivisilla terveysvaikutuksilla on yhteys. Esimerkiksi [Dockery et al. \(1993\)](#) havaitsivat usean vuoden pituisen tutkimusjakson aikana, että kaupunkien suurempi hiukkaspitoisuus viittaa suurempaan ihmisten kuolleisuuteen. Tämä johtuu suuremmasta riskistä sairastua sydän- ja keuhkosairauksiin ([Pope et al. 2002](#)). Erityisesti dieselaajoneuvojen pakokaasun sisältämien hiukkasten on havaittu aiheuttavan esimerkiksi tulehdusreaktiota keuhkoepiteelissä ([Mazzarella et al. 2012](#)) sekä muuttavan aivojen sähköistä toimintaa ([Crüts et al. 2010](#)).

Kaupunkialueilla ilman hiukkaspitoisuus on paljon suurempi kuin maaseutualueilla ([Laakso et al. 2003](#)), ja kaikista suurimmat hiukkaspitoisuudet voidaan mitata läheltä liikenneväyliä ([Pirjola et al. 2006](#)) tai liikenteen ollessa ruuhkainen ([Pirjola et al. 2006](#); [Virtanen et al. 2006](#)). Merkittävimmät aiheuttajat ihmisten hiukkasaltistumiselle ovatkin liikenne sekä teollisuus. Suurin osa hyötykäyttöön tarkoitetuista ajoneuvoista ja nykyään yli puolet uusista henkilöautoista Länsi-Euroopassa käyttävät dieselpolttoainetta ([ACEA 2013](#)), jonka aiheuttamien hiukkaspäästöjen lukumäärä- ja massapitoisuudet ovat kymmeniä tai satoja kertoja suuremmat bensiiniin verrattuna ([AQMD 2013](#)). Hiukkassuodattimien käyttö uusimmissa dieselautoissa on kuitenkin vähentänyt näiden hiukkaspäästöjä merkittävästi.

Dieselaajoneuvojen hiukkaspäästöjä on tutkittu sekä laboratoriossa että todellisessa ajotilanteessa. Laboratorio-olosuhteissa ei kuitenkaan olla saatu aikaan samanlaista hiukkasmuodostusta kuin todellisessa ajotilanteessa tapahtuisi, sillä pakokaasun pakoputkesta poistumisen jälkeen syntyneeseen hiukkasjakaumaan vaikuttavat ul-

koilman jäähdyttävät ja laimentavat olosuhteet. Laboratorioskaalassa vastaavanlaisista hiukkasmuodostusta pyritään simuloimaan laimentimilla, joiden käyttöparametrit, kuten laimennussuhde, laimennusilman lämpötila ja kosteus, vaikuttavat merkittävästi muodostuneeseen hiukkasjakaumaan ([Abdul-Khalek et al. 1999](#); [Mathis et al. 2004](#); [Ristimäki 2001](#)).

Dieselpakokaasun hiukkasmuodostusta on simuloitu laskennallisesti sekä nollaulotteisesti ([Lemmetty et al. 2006, 2008](#)) että kolmiulotteisesti ([Albriet et al. 2010](#); [Kim et al. 2002](#); [Liu et al. 2011](#); [Uhrner et al. 2007, 2011](#); [Wang & Zhang 2012](#)). Uusien hiukkasten muodostumista eli homogeenista nukleatiota tapahtuu, kun riittävän suuret konsentraatiot nukleoituja kaasuja muodostavat molekyyliyrppäitä, jotka voivat kasvaa kaasujen kondensaatiolla. Nukleation aiheuttavia kaasukomponentteja ei täysin tiedetä, mutta ainakin polttoaineen rikkipitoisuudella ([Maricq et al. 2002](#)) ja pakokaasun rikkihappopitoisuudella ([Arnold et al. 2012](#)) on havaittu olevan yhteys hiukkasten lukumäärään. Eräänä tärkeimpänä prosessina dieselpakokaasun uusien hiukkasten syntymiselle pidetäänkin binääristä rikkihappo-vesinukleatiota, mutta on mahdollista, että esimerkiksi hiilivedyt ([Vaaraslahti et al. 2004](#)) tai ammoniakki ([Lemmetty et al. 2007](#)) vaikuttavat nukleatioon. Syntyneet molekyyliyrppäät ja aikaisemmin muodostuneet hiukkaset kasvavat kondensoituvilla kaasukomponenteilla, joista tässä työssä otetaan huomioon vesi, rikkihappo ja hiilivedyt. Nämä kasvaneet hiukkaset edelleen törmäilevät toisiinsa ja leviävät ympäristöön. Tämän työn tarkoituksena on kehittää malli, jolla voidaan mallintaa edellä mainittuja prosesseja, ja simuloida pakokaasun ulkoilmaan laimenemisen synnyttämää hiukkasjakaumaa sekä vertailla eri parametrien ja prosessien vaikutusta muodostuneeseen hiukkasjakaumaan. Lisäksi tarkoitus on testata yksinkertaisen laboratorioskaalaisen laimentimen toimivuutta vastaavanlaisen ulkoilmassa tapahtuvan hiukkasmuodostuksen tuottamiselle simuloimalla laimenninta käytetyn mallin avulla.

2. DIESELMOOTTORIN PAKOKAASUPÄÄSTÖT

Dieselpolttoaine koostuu pääasiassa alifaattisista hiilivedyistä, joissa on noin 10–15 hiiliatomia, ja sen keskimääräistä hiili- ja vetypitoisuutta vastaava hiilivety olisi $C_{12}H_{23}$. Lisäksi siinä on aromaattisia hiilivetyjä ja pieniä määriä vettä, rikkiä, tuhkaa, hiiltojäännöstä ja lisäaineita (Neste Oil 2007). Moottorissa käytetyt voiteluaineet koostuvat pääasiassa yli 20 hiiliatomia sisältävistä hiilivedyistä (Sakurai *et al.* 2003), ja niiden rikkipitoisuus on paljon suurempi kuin maakuljetuksissa käytetyillä polttoaineilla. Vaikka voiteluaineen kulutus on paljon vähäisempää kuin polttoaineen, sen rikkipitoisuus voi olla merkityksellinen, jos polttoaineen rikkipitoisuus on hyvin matala. Hiilivedyt voiteluaineesta ovat merkityksellisiä, koska pidemmillä hiilivedyillä on kyky kondensoitua paremmin kuin lyhemmillä. Laivaliikenteen käyttämät polttoaineet kuitenkin sisältävät rikkiä huomattavasti enemmän.

Dieselpakokaasu välittömästi palamisprosessin jälkeen koostuu pääasiassa ilman tyydestä ja polttoaineen palamisesta syntyneistä kaasuista, kuten vedestä ja hiili-dioksidista, mutta se sisältää myös pieniä määriä rikin ja typen oksideja, häkää, palamattomia hiilivetyjä ja kiinteitä hiukkasia. Jäähdytynyt pakokaasu sisältää lisäksi osittain ja kokonaan nestemäisiä hiukkasia.

2.1 Kaasumaiset päästöt

Dieselpolttoaineen stoikiometrinen palamisreaktio puhtaassa hapessa on



mutta käytännössä palaminen tapahtuu kosteassa ilmassa. Kuivan ilman pääasiallinen koostumus on taulukossa 2.1. Kosteaa ilmaa sisältää myös vesihöyryä (w), jonka mooliosuus on

$$x_{w,air} = \frac{RH_{air}p_w^\circ}{p}, \quad (2.2)$$

jossa RH_{air} on ulkoilman suhteellinen kosteus ja p_w° (Pa) on veden saturaatiohöyrin paine (Preining *et al.* 1981)

$$p_w^\circ = \exp(77.34491296 - 7235.424651/T - 8.2 \ln T + 5.7113 \cdot 10^{-3}T), \quad (2.3)$$

jossa T on lämpötila (K). Kun ilman kosteus otetaan huomioon, saadaan mooliosuuksiksi taulukkoa 2.1 vastaavat arvot.

Taulukko 2.1: Kuivan ja kostean ilman pääasiallinen koostumus.

| kaasu | mooliosuus kuivassa ilmassa | mooliosuus kosteassa ilmassa |
|------------------|-----------------------------|------------------------------|
| N ₂ | 0.7809 | $(1 - x_{w,air})0.7809$ |
| O ₂ | 0.2095 | $(1 - x_{w,air})0.2095$ |
| Ar | 0.0093 | $(1 - x_{w,air})0.0093$ |
| CO ₂ | 0.0003 | $(1 - x_{w,air})0.0003$ |
| H ₂ O | 0 | $x_{w,air}$ |

Dieselmoottoreissa käytetään kuitenkin päästöjen ja suorituskyvyn optimoinnin vuoksi stoikiometrisesta seoksesta poikkeavaa ilman ja polttoaineen massasuhdetta (engl. Air to Fuel Ratio, AFR). Stoikiometriselle seokselle se on $AFR_s = 14.78$, mutta poikkeavalle suhteelle käytetään ilmakerrointa

$$\lambda_{AFR} = \frac{AFR}{AFR_s}. \quad (2.4)$$

Kun nyt palamisreaktiossa (2.1) korvataan happi kostealla ilmalla ottaen ilmakerroin huomioon, saadaan

$$\begin{aligned}
& 4C_{12}H_{23} + 71\lambda_{AFR}O_2 + 338.9\lambda_{AFR} \left(\frac{1}{x_{w,air}} - 1 \right)^{-1} H_2O \\
& + 264.6\lambda_{AFR}N_2 + 3.2\lambda_{AFR}Ar + 0.1\lambda_{AFR}CO_2 \\
& \rightarrow (48 + 0.1\lambda_{AFR})CO_2 + \left[46 + 338.9\lambda_{AFR} \left(\frac{1}{x_{w,air}} - 1 \right)^{-1} \right] H_2O \\
& + 71(\lambda_{AFR} - 1)O_2 + 264.6\lambda_{AFR}N_2 + 3.2\lambda_{AFR}Ar. \quad (2.5)
\end{aligned}$$

Tässä työssä kosteaa ilmaseosta mallinnetaan kuivan ilman komponenttina, vesihöyry-, rikkihappo- ja hiilivetykomponentteina, joiden määrää selvitetään seuraavissa kappaleissa.

2.1.1 Vesihöyry

Laimenemattomassa pakokaasussa oleva vesihöyryn mooliosuus voidaan ratkaista palamisreaktiosta (2.5)

$$x_{w,exh} = \frac{14.735\lambda_{AFR} \left(\frac{1}{x_{w,air}} - 1 \right)^{-1} + 2}{14.735\lambda_{AFR} \left[\left(\frac{1}{x_{w,air}} - 1 \right)^{-1} + 1 \right] + 1}. \quad (2.6)$$

Ilmakerroin on tyypillisesti suurella moottorin kuormituksella lähellä yhtä, mutta pienemmällä kuormalla se on suurempi. Se saadaan selville mittaamalla raakapakokaasun hiilidioksidipitoisuus x_{CO_2} , jolloin palamisreaktion (2.5) avulla saadaan

$$\lambda_{AFR} = \frac{\frac{0.1416}{x_{CO_2}} - 0.0679}{1 + \left(\frac{1}{x_{w,air}} - 1 \right)^{-1}}, \quad (2.7)$$

tai lukemalla tiedot moottorin ohjausjärjestelmästä.

2.1.2 Rikkihappo

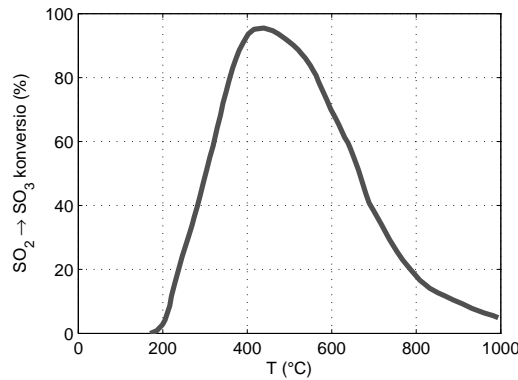
Dieselpolttoaineen ja voiteluaineen sisältämä rikki hapettuu rikkidioksidiksi (SO_2), josta osa voi vielä hapettua rikkitrioksidiksi (SO_3), joka taas vesihöyrymolekyylisiin törmätessään muodostaa rikkihappoa (H_2SO_4 , engl. Sulfuric Acid, *sa*). EU:n standardi dieselpolttoaineelle maakuljetuksissa sallii rikkipitoisuudeksi (engl. Fuel Sulfuric Content, *FSC*) korkeintaan 10 ppm_m (DieselNet 2013). Voiteluaineen rikkipitoisuus voi olla 1 %. Laivaliikenteessä polttoaineen rikin massapitoisuus voi olla maailmanlaajuisesti jopa 3.5 %, mutta erityisillä SECA-alueilla (Sulfur Emission Control Area), johon myös Itämeri kuuluu, 1.0 % ja vuodesta 2015 alkaen 0.1 % (IMO 2013).

Hapettuneen rikkidioksidin osuutta kutsutaan SO_2 :n konversioksi (engl. Conversion Rate, *CR*). Konversioon vaikuttaa ainakin käytetty pakokaasun jälkikäsitteletekniikka ja hapetuskatalysaattorin lämpötila, koska tämän toimivuus paranee lämpötilan kasvaessa ja se hapettaa myös SO_2 :ta. Ilman jälkikäsitteletä konversio on lähellä nollaa, mutta hapetuskatalysaattoria käytettäessä konversio on suurempi. Kuva 2.1 nähdään, että katalysaattorin lämmitessä kohti 400 °C konversio lähestyy 100 % ja laskee taas vielä korkeammilla lämpötiloilla. Laskennallinen pakokaasun rikkihapon massaosuus $Y_{sa,exh}$ saadaan kaavalla (Uhrner et al. 2007)

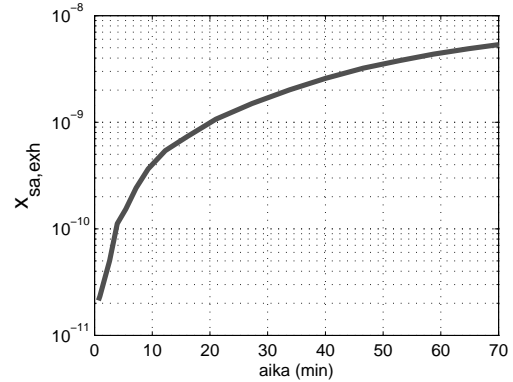
$$Y_{sa,exh} = \frac{1/AFR \cdot FSC \cdot CR \cdot M_{sa}/M_s}{1/AFR + 1}, \quad (2.8)$$

jossa M_{sa} ja M_s ovat rikkihapon ja rikin moolimassat.

SO_3 voi kuitenkin varastoitua katalysaattoriin (Giechaskiel *et al.* 2007; Vaaraslahti *et al.* 2006), jolloin ulostulevan pakokaasun rikkihappopitoisuus voi olla kaksikin kertaluokkaa vähemmän kuin laskennallinen pitoisuus. Rikkihappopitoisuus voi saturoitua vasta minuuttien tai tuntien kuluttua (Arnold *et al.* 2012), kuten kuvasta 2.2 nähdään, jossa pakokaasun rikkihappopitoisuus kasvaa kahdella kertaluokalla tunnin kuluessa, vaikka tilanteessa moottorin kuormitus on vakio. Efektiivisesti kon-



Kuva 2.1: Rikkidioksidin konversio rikkiatrioksidiksi eri katalysaattorin lämpötiloilla. Mukailtu lähteestä (Giechaskiel *et al.* 2007).



Kuva 2.2: Pakokaasun rikkihappopitoisuus muuttuu kuorman pysyessä vakiona. Logaritminen pystyakseli. Mukailtu lähteestä (Arnold *et al.* 2012).

versio voi olla suurempikin kuin 100 %, jos aiemmin varastoitunut SO_3 vapautuu kuorman pienentyessä.

2.1.3 Hiilivedyt

Pakokaasu sisältää lukuisia erimuotoisia ja eripituisia hiilivetyketjuja, jotka ovat peräisin palamattomista poltto- ja voiteluaineiden hiilivedyistä (engl. Hydrocarbon, *hc*). Schauer *et al.* (1999) ovat löytäneet keskiraskaan dieselajoneuvon pakokaasu- ja hiukkasfaasista n-alkaaneja, joiden pituudet ovat 12–29 hiiliatomia. Näistä lyhimmät vastaavat polttoaineen hiilivetyjä. Kuitenkin vain riittävän matalan höyrynpaineen omaavat hiilivedyt voivat kondensoitua hiukkasten pinnoille, ja niistä ovat pitkäketjuisimmat n-alkaanit. Schauer *et al.* (1999) löytämistä n-alkaaneista yli 20 hiiliatomin pituiset löytyivät hiukkasfaasista, ja hiilivetypäästöjen kokonaismassasta noin 13 % kuului hiukkasfaasiin. Sakurai *et al.* (2003) ovat löytäneet raskaan maakäyttöisen dieselajoneuvon hiukkasfaasista hiilivetyjä, joissa on pääasiassa 24–32 hiiliatomia ja jotka ovat peräisin pääosin voiteluaineesta. 20–32 hiiliatomin pituisien n-alkaanien saturaatiohöyrynpaineet huoneenlämmössä ovat noin 10^{-3} – 10^{-9} Pa (Tobias *et al.* 2001).

Hiilivetyypäästöjä vähennetään pakokaasun jälkikäsittelylaitteistoilla, joiden tehokkuus paranee lämpötilan noustessa. Täten suuremmalla moottorin kuormituksella pakokaasun hiilivetypitoisuus on pienempi (Rönkkö *et al.* 2006).

2.1.4 Muut kaasut

Pakokaasun sisältämien muiden kaasujen, kuten hiilimonoksidin (CO) ja typen oksidien (NO_x), päästöt maakuljetuksissa ovat rajoitettu lainsäädännöllä EU:ssa (DieselNet 2013). Ne eivät kuitenkaan tässä työssä ole oleellisia, sillä ne eivät oletettavasti vaikuta hiukkasmuodostukseen.

2.2 Hiukkaspäästöt

Dieselajoneuvojen pakokaasupäästöille ominaista ovat suuremmat hiukkaspäästöt muita polttoaineita käyttäviin ajoneuvoihin verrattuna. Maakäyttöisille dieselajoneuvoille on jo vuosia ollut EU:ssa rajoitteet hiukkasten kokonaismassan (PM) päästöille, mutta kokonaislukumäärän (PN) rajoitukset ovat alkaneet koskea vasta vuodesta 2011 lähtien valmistettuja kevyitä ajoneuvoja (Euro 5b luokitus) ja vuodesta 2013 lähtien raskaita ajoneuvoja (Euro VI luokitus) (DieselNet 2013). Kokonaislukumäärä onkin tärkeä suure, sillä pienimmät hiukkaset eivät juuri näy kokonaismassassa, mutta ne voivat kulkeutua hengitettynä syvälle keuhkoihin asti. Laivaliikenteelle taas ei ole olemassa suoraa rajoitusta hiukkaspäästöille, vaan tätä rajoitetaan polttoaineen rikki- ja hiilipitoisuuden sääntelyllä (IMO 2013).

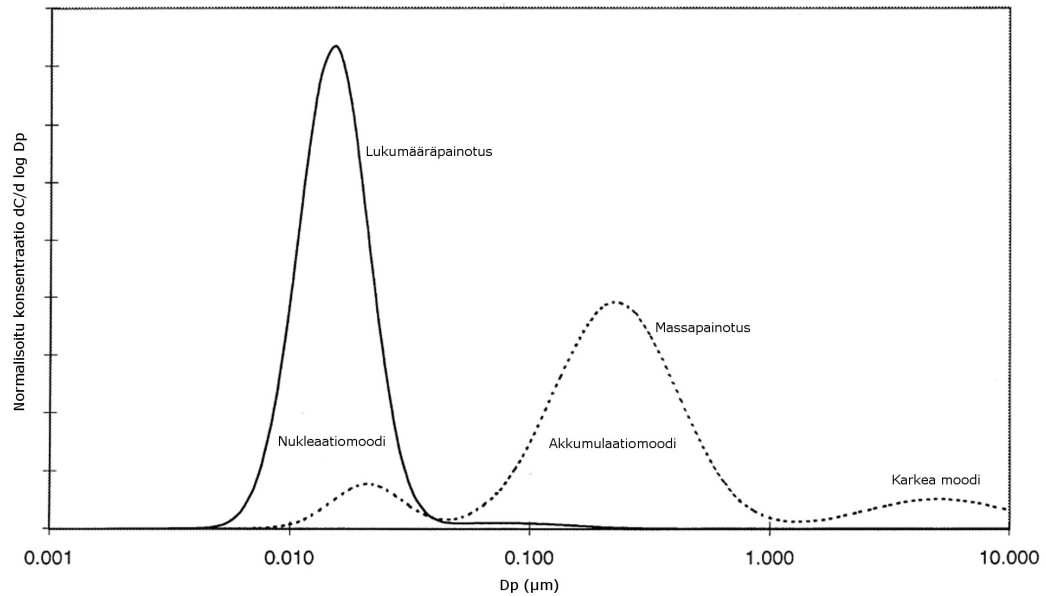
Dieselpakokaasun hiukkaset sisältävät enimmäkseen alkuainehiiltä, hiilivetyjä, rikkiä ja vettä (Kittelson 1998), mutta erikokoisten hiukkasten kompositio on erilainen.

2.2.1 Autojen hiukkaspäästöt

Dieselpakokaasun hiukkaspäästöt ovat tyypillisesti jakautuneet hiukkaskoon suhteen vähintään kolmeen eri alueeseen, jotka pienikokoisimmista suurikokoisimpiin ovat nukleatiomoodi, nokimoodi ja karkea moodi (Kuva 2.3).

Nukleatiomoodi

Nukleatiomoodiin kuuluu usein suurin osa hiukkasten kokonaislukumäärästä, mutta vaihtelua esiintyy paljon, sillä käytetystä tekniikasta, polttoaineesta ja moottorin kuormituksesta riippuen nukleatiomoodia ei välttämättä edes havaita. Ne ovat alle 50 nm (Kittelson 1998) kokoisia pääasiassa nestemäisiä hiukkasia, jotka syntyvät vasta kun pakokaasu poistuu pakoputkesta ja jäähtyy, jolloin kaasut voivat nukleoitua ja kondensoitua hiukkasiksi.



Kuva 2.3: Dieselaajoneuvon tyypillinen hiukkasjakauma. Mukailtu lähteestä ([Kittelson 1998](#)).

Nukleaatiomoodin syntyyn vaikuttaa merkittävästi pakokaasun rikkihappopitoisuus; [Vogt et al. \(2003\)](#) ovat havainneet, että nukleaatiomoodia ei juuri havaita, kun käytetään vähärikkistä polttoainetta, tai kun ei käytetä hapetuskatalysaattoria. [Rönkkö et al. \(2006\)](#) ovat mitanneet hiukkasjakaumaa jahtaamalla linja-autoa ja havainneet nukleaatiomoodin hiukkasten lukumäärän kasvavan moottorin kuormituksen kasvaessa. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että suurempi kuormitus lisää hapetuskatalysaattorin lämpötilaa, jolloin pakokaasun rikkihappopitoisuus kasvaa. Suurempi rikkihappopitoisuus taas nostaa nukleaationopeutta, jolloin hiukkaslukumäärä kasvaa.

Nukleaatioytimeksi eli kriittiset klusterit ovat molekyyliyrppäitä, jotka ovat usein alle 1 nm kokoisia, mutta ne kasvavat edelleen suuremmiksi, kun niihin kondensoituu kaasuja, kuten rikkihappoa, vettä ja huonosti haihtuvia hiilivetyjä. Hiukkasten lopullinen koko määräytyy oletettavasti saatavilla olevasta kondensoituvien kaasujen määrästä; [Vaaraslahti et al. \(2005\)](#) havaitsivat, että hiukkasten tilavuus riippuu poltto- ja voiteluaineiden rikkipitoisuudesta, ja [Rönkkö et al. \(2006\)](#) mittausten perusteella hiukkaskoko kasvaa kuorman kasvaessa. Näin syntynyttä hiukkasjakaumaa kutsutaan haihtuvaksi nukleaatiomoodiksi.

Nukleaatiohiukkasten tarkkaa kompositiota ei tiedetä ja se myös muuttuu tilanteen mukaan. [Schneider et al. \(2005\)](#) perusteella henkilöauton pakokaasupäästöjen koko hiukkasjakauma sisältää pienellä kuormalla pääosin hiilivetyjä ja suurella kuormalla pääosin sulfaatteja. [Sakurai et al. \(2003\)](#) perusteella raskaan dieselmoottorin pakokaasupäästöjen koko hiukkasjakaumasta pienellä kuormalla yli 95 % massasta

on hiilivetyjä. Tobias *et al.* (2001) mittausten mukaan keskiraskaan dieselmoottorin keskisuurellakaan kuormalla rikkihapon massaosuus nukleaatiomoodissa ei ollut yli 6 %.

Nukleaatiomoodin hiukkaset saattavat kuitenkin sisältää muutaman nanometrin kokoisen kiinteän ytimen (engl. core), joka on syntynyt jo moottorissa (Rönkkö *et al.* 2007; Sakurai *et al.* 2003), mutta hiukkassuodatinta käytettäessä niitä ei juuri havaita (Lähde *et al.* 2009). Core-hiukkanen kasvaa kondensaatiolla samoin kuin nukleatioytimetkin sekä haihtuvien nukleatiohiukkasten törmäillessä eli koaguloituessa niihin. Näin muodostunutta hiukkasjakaumaa kutsutaan haihtumattomaksi nukleaatiomoodiksi. Haihtuva ja haihtumaton nukleaatiomoodi ovat usein hyvin samankokoisia, joten niitä ei aina voi erottaa toisistaan pelkän hiukkaskokojakauman perusteella. Haihtumattoman nukleaatiomoodin olemassaolo saadaan selville, kun käytetään kuumaa termodenuderia, jossa nestemäiset komponentit haihdutetaan ja kerätään, ja nukleaatiomoodista jää jäljelle vain kuivia hiukkasia eli kiinteät ytimet. Haihtumattoman nukleaatiomoodin hiukkaset voivat osittain olla myös sähköisesti varautuneita (Lähde *et al.* 2009).

Nokimoodi

Nokimoodiin eli akkumulaatiomoodiin kuuluu suurin osa hiukkasten kokonaismassasta, ja niiden koko on noin 30–1000 nm. Ne ovat agglomeraatteja, jotka ovat syntyneet jo moottorissa pienemmistä lähes pyöreistä primäärihiukkasista. Agglomeroitunut hiukkanen ei ole pyöreä, mutta sen massaa m_p voidaan approksimoida, kuten fraktaalille hiukkaselle. Fraktaalien hiukkasen massa riippuu liikkuvuuskoosta d_p kaavan (Skillas *et al.* 1998) mukaisesti

$$m_p \propto d_p^{D_f}, \quad (2.9)$$

jossa D_f on fraktaalidimensio, joka on Skillas *et al.* (1998) mittausten perusteella noin 2.1–2.9.

Nokihiukkaset ovat pääasiassa alkuainehiiltä, joiden pinnoille ja huokosiin on kondensoitunut samoja kaasuja kuin nukleatiohiukkasiinkin, ja suuremman pinta-alansa ja pienemmän Kelvinin efektin ansiosta niiden kondensoimiskyky on paljon suurempi kuin nukleatiohiukkasilla. Nokihiukkaset kasvavat myös nukleatiohiukkasten koaguloituessa niihin. Nokihiukkasten hitaan diffuusion ja hitaan laskeutumisenopeuden vuoksi ne voivat viipyä ilmassa jopa viikon ja kulkeutua tuulen mukana pitkien matkojen päähän (Harrison 1996). Nokihiukkaspäästöjä voidaan vähentää tehokkaasti pakokaasun jälkikäsittelylaitteistoilla, kuten hiukkassuodattimella (Neste Oil 2007).

Karkea moodi

Karkean moodin hiukkaset ovat yli $1\text{ }\mu\text{m}$ kokoisia, joita syntyy pakoputkiston seinämille kerääntyneen noen irrotessa isompina ryppäinä.

2.2.2 Laivojen hiukkaspäästöt

Laivojen hiukkaspäästöjä varsinkin todellisessa ajotilanteessa on mitattu hyvin vähän. Mitatuista hiukkasjakaumista nähdään samoja piirteitä kuin maa-ajoneuvojen hiukkasjakaumissa, kuten erotettavat nukleaatio- ja nokimoodit ([Ushakov et al. 2013](#)). Jakaumien muoto kuitenkin vaihtelee paljon eri moottorin kuormitusten ja tahtisuuden (2-tahti/4-tahti) mukaan ([Ushakov et al. 2012](#)).

3. DIESELPAKOKAASUN HIUKKASPÄÄSTÖJEN MALLINTAMINEN

Polttoprosessista peräisin olevien hiukkasten mallintamisessa on tärkeää kuvata nopeasta jäähtymisestä ja laimenemisesta aiheutuvat muutokset hiukkasjakaumille, sillä jäähtymisellä on suuri rooli uusien hiukkasten syntymiselle sekä hiukkasten kasvulle. Jäähtymisen kanssa samaan aikaan tapahtuva laimeneminen taas hidastaa edellisiä tapahtumia, joten näiden suhteellisten nopeuksien arviointi on tärkeää. Laimeneminen tapahtuu kaasujen kulkeutumisella eli konvektiolla sekä leviämislä eli diffuusiolla. Jäähtyminen taas on lämmön konvektoitumista sekä johtumista kylmempään virtaukseen. Kaasujen ja lämmön diffuusiota edistää virtauksen turbulenttisuus.

Laimenemis- ja jäähtymisprofiilien avulla voidaan käyttää nollaulotteisia malleja, joissa simulaatiossa otetaan huomioon aika, mutta ei paikkakoordinaatteja. Monimutkaisen ja pyörteisen virtauskentän vuoksi kolmiulotteiset mallit antavat spatiaalisesti tarkemman arvion hiukkasmuodostusprosessille. Tässä työssä luotiin kolmiulotteinen malli virtauslaskentaa (engl. Computational Fluid Dynamics, CFD) hyödyntävää ANSYS FLUENT-ohjelmistoa (lyhyemmin: Fluent) varten, minkä toimintaperiaate on esitelty seuraavissa kappaleissa.

Nukleaatiolla syntyneet uudet hiukkaset konvektoituvat ja diffundoituvat, kuten kaasutkin. Lisäksi ne kasvavat tiivistymisen eli kondensaation sekä törmäilemisen eli koagulaation avulla. Hiukkaset voivat myös jäädä kiinteille pinnoille eli deposoitua tai vajota alaspäin painovoiman vaikutuksesta eli sedimentoitua.

3.1 Kaasujen ominaisuudet

Kaasuseos mallinnetaan neljänä kaasukomponenttina: kuiva ilma (*air*), vesihöyry (*w*), rikkihappokaasu (*sa*) ja hiilivetykaasu (*hc*). Näiden mallinnuksessa tarvittavat fysikaaliset ja termodynaamiset ominaisuudet ovat esitelty seuraavissa kappaleissa.

3.1.1 Kuiva ilma

Kuiva ilma mallinnetaan yhtenä komponenttina, jonka ominaisuudet ovat taulukossa 3.1. Laminaarinen lämmönjohtavuus ($W/(m\ K)$) saadaan lämpötilan (K) funktiona

Taulukko 3.1: Pakokaasun kaasumaisten aineiden fysikaalisia ja termodynaamisia ominaisuuksia.

| kaasu käytetty indeksi | kuiva ilma <i>air</i> | vesihöyry H ₂ O <i>w</i> | rikkihappo H ₂ SO ₄ <i>sa</i> | tetrakosaani C ₂₄ H ₅₀ <i>hc</i> |
|--|--------------------------|---|---|--|
| moolimassa M_i (g/mol) | 29.0 | 18.015 | 98.079 | 338.65 |
| molekyyli massa m_i (10 ²⁶ kg) | 4.8157 | 2.9915 | 16.287 | 56.235 |
| molekyylin halkaisija d_i (nm) | – | – | 0.527 | 1.121 |
| ominaislämpökapasiteetti $c_{p,i}$ (J/(kg K)) | 1006.43 | Kaava (3.4) | Kaava (3.8) | Kaava (3.13) |
| vapausasteet DOF_i | – | – | – | 222 |
| lämmönjohtavuus $k_{lam,i}$ (W/(m K)) | Kaava (3.1) | Kaava (3.5) | Kaava (3.9) | Kaava (3.9) |
| viskositeetti $\mu_{lam,i}$ (kg/(m s)) | Kaava (3.2) | Kaava (3.6) | Kaava (3.10) | Kaava (3.10) |
| Lennard-Jones pituus $\sigma_{LJ,i}$ (Å) | – | – | 4.677 | 9.4 |
| Lennard-Jones lämpötila $T_{LJ,i}$ (K) | – | – | 716 | 754 |
| massadiffuusiokerroin $D_{m,i}$ (m ² /s) | Kaava (3.3) | Kaava (3.7) | Kaava (3.11) | Kaava (3.14) |
| saturaatiohöyrynpaine p_i^o (Pa) | – | Kaava (2.3) | Kaava (3.12) | 0 |

kaavalla ([Granryd 1995](#))

$$k_{lam,air} = 0.0022 + 8 \cdot 10^{-5}T. \quad (3.1)$$

Laminaarinen viskositeetti saadaan Sutherlandin kaavalla ([Sutherland 1893](#))

$$\mu_{lam,air} = \mu_{lam,air,r} \left(\frac{T_{air,r} + Su_{air}}{T + Su_{air}} \right) \left(\frac{T}{T_{air,r}} \right)^{3/2}, \quad (3.2)$$

jossa $\mu_{lam,air,r}$ on ilman laminaarinen viskositeetti lämpötilassa $T_{air,r}$ ja Su_{air} ilman Sutherlandin vakio, joiden arvoina käytetään ANSYS FLUENT:in oletusarvoja

$$\begin{aligned} \mu_{lam,air,r} &= 1.716 \cdot 10^{-5} \text{ kg/(m s)} \\ T_{air,r} &= 273.11 \text{ K} \\ Su_{air,r} &= 110.56 \text{ K.} \end{aligned}$$

Ilman diffuusiokertoimenä (m^2/s) käytetään lämpötilasta (K) ja paineesta (Pa) riippuvaa sovitetta

$$D_{m,air} = \frac{p_0}{p} \left(-6.4141 \cdot 10^{-6} + 7.1336 \cdot 10^{-8}T + 6.9298 \cdot 10^{-11}T^2 \right), \quad (3.3)$$

jossa p_0 on referenssipaine 101325 Pa.

3.1.2 Vesihöyry

Vesihöyryn ominaisuudet ovat taulukossa 3.1. Ominaislämpökapasiteettina ($\text{J}/(\text{kg K})$), lämmönjohtavuutena ($\text{W}/(\text{m K})$) ja viskositeettina ($\text{kg}/(\text{m s})$) käytetään [Yaws \(1999\)](#) antamia lämpötilan (K) funktioita

$$c_{p,w} = 1885.167 - 0.4677T + 0.001661T^2 - 9.903 \cdot 10^{-7}T^3 + 2.052 \cdot 10^{-10}T^4 \quad (3.4)$$

$$k_{lam,w} = 0.00053 + 4.7093 \cdot 10^{-5}T + 4.9551 \cdot 10^{-8}T^2 \quad (3.5)$$

$$\mu_{lam,w} = -3.6826 \cdot 10^{-6} + 4.29 \cdot 10^{-8}T - 1.62 \cdot 10^{-12}T^2. \quad (3.6)$$

Vesihöyryn diffuusiokertoimenä (m^2/s) käytetään lämpötilan (K) funktiota ([Olin 2012](#))

$$D_{m,w} = \frac{p_0}{p} \left(-6.8158 \cdot 10^{-6} + 8.333 \cdot 10^{-8}T + 8.0949 \cdot 10^{-11}T^2 \right), \quad (3.7)$$

joka pätee lämpötila-alueella $-50 \dots 600$ °C.

3.1.3 Rikkihappo

Rikkihappokaasun ominaisuudet ovat taulukossa 3.1. Ominaislämpökapasiteettina ($\text{J}/(\text{kg K})$) käytetään [Yaws \(1999\)](#) antamaa lämpötilan (K) funktiota

$$c_{p,sa} = 96.717 + 3.446T - 0.003882T^2 + 2.173 \cdot 10^{-6}T^3 - 4.78 \cdot 10^{-10}T^4. \quad (3.8)$$

Lämmönjohtavuutena käytetään ANSYS FLUENT:iin sisältyvää kineettistä teoriaa soveltavaa funktiota ([ANSYS FLUENT Users Guide](#))

$$k_{lam,i} = \frac{15}{4} \frac{R}{M_i} \mu_{lam,i} \left(\frac{4}{15} \frac{c_{p,i}}{R} \frac{M_i}{T} + \frac{1}{3} \right), \quad (3.9)$$

jossa viskositeetti $\mu_{lam,sa}$ ($\text{kg}/(\text{m s})$) lasketaan ANSYS FLUENT:in kineettistä teoriaa soveltavalla funktiolla ([ANSYS FLUENT Users Guide](#))

$$\mu_{lam,i} = 2.67 \cdot 10^{-6} \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma_{LJ,i}^2 \Omega_{\mu,i}}, \quad (3.10)$$

jossa $\Omega_{\mu,i}$ on Fluentiin sisäänrakennettu funktio $\Omega_{\mu,i} = \Omega_{\mu,i}(T, T_{LJ,i})$. Rikkipolille $\sigma_{LJ,sa}$ (Å) ja $T_{LJ,sa}$ (K) ovat lasketut Lennard-Jones parametrit lähteestä [Herrmann et al. \(2010\)](#).

Rikkipakokaasun diffuusiokerroin (m^2/s) saadaan lämpötilan (K) ja paineen (Pa) funktiona kaavalla ([Olin 2012](#))

$$D_{m,sa} = \frac{p_0}{p} \left(-1.8832 \cdot 10^{-6} + 2.3024 \cdot 10^{-8}T + 2.2366 \cdot 10^{-11}T^2 \right). \quad (3.11)$$

Saturaatiohöyrinpaine (Pa) saadaan lämpötilan (K) funktiona kaavalla ([Kulmala & Laaksonen 1990](#))

$$p_{sa}^{\circ} = p_0 \exp \left[L + 10156 \left(\frac{1}{360.15} - \frac{1}{T} + \frac{0.38}{545} \left[1 + \ln \left(\frac{360.15}{T} \right) - \frac{360.15}{T} \right] \right) \right], \quad (3.12)$$

jossa $L = -11.695$ ([Noppel et al. 2002](#)).

3.1.4 Hiilivety

Tässä työssä valittiin koko hiilivetyseosta vastaamaan tetrakosaani ($\text{C}_{24}\text{H}_{50}$), koska sen pituus vastaa keskimääräistä hiukkasfaasista löydettyä hiilivetyketjun pituutta. Sen ominaisuudet ovat taulukossa 3.1. Ominaislämpökapasiteetti (Kaava 3.13), lämmönjohtavuus (Kaava 3.9) ja viskositeetti (Kaava 3.10) lasketaan Fluentiin sisäänrakennetuilla kineettisen teorian kaavoilla. Ominaislämpökapasiteetti ([ANSYS FLUENT Users Guide](#)) on

$$c_{p,i} = \frac{1}{2} \frac{R}{M_i} (DOF_i + 2), \quad (3.13)$$

jossa vapausasteet (DOF_i) moniatomiselle molekyylille on $3N$, jossa N on atomien lukumäärä. Lennard-Jones parametrit $\sigma_{LJ,hc}$ ja $T_{LJ,hc}$ ovat arvioitu ekstrapoloimalla lyhytketjuisimpien n-alkaanien parametreista ([Xian 1990](#)).

Tetrakosaanin diffuusiokerroin (m^2/s) työssä saadaan lämpötilan (K) ja paineen (Pa) funktiona kaavalla ([Bird et al. 2002](#); [Haynes et al. 2014](#))

$$D_{m,hc} = 1.1839 \cdot 10^{-10} \frac{p_0}{p} T^{1.823}. \quad (3.14)$$

Saturaatiohöyrinpaineeksi oletettiin nolla (täysin haihtumaton aine), koska keskimääräisen arvon määrittäminen olisi hankalaa laajan höyrinpaineskaalan vuoksi. Tällöin vältetään myös joidenkin nestemäisen hiilivedyn ominaisuuksien, kuten pin-

tajännityksen ja aktiivisuuden, arvioimiselta.

3.1.5 Kaasujen seos eli fluidi

Fluidi kattaa edellisten kaasujen seoksen, jonka ominaisuudet lasketaan seuraavalla tavalla. Fluidin tiheytenä ρ_f käytetään Fluentin antamaa ideaalikaasulakiin perustuvaa funktiota kokoonpuristumattomalle virtaukselle ([ANSYS FLUENT Users Guide](#))

$$\rho_f = \frac{p_0}{RT \left(\frac{Y_{air}}{M_{air}} + \frac{Y_w}{M_w} + \frac{Y_{sa}}{M_{sa}} + \frac{Y_{hc}}{M_{hc}} \right)}, \quad (3.15)$$

jossa Y_{air} , Y_w , Y_{sa} ja Y_{hc} ovat kyseisten kaasujen massaosuudet fluidissa.

Fluidin ominaislämpökapasiteetti, lämmönjohtavuus ja viskositeetti lasketaan Fluentin massapainotteisilla sekoitusyhtälöillä puhtaiden kaasujen ominaisuuksista. Lämpötilagradienttien aiheuttama diffuusio eli Soret'n diffuusio lasketaan Fluentiin sisäänrakennetulla funktiolla.

3.2 Päästöhiukkasten fysiikkaa

Tässä työssä käsittelyn kohteena olevat hiukkasjakaumat ovat peräisin dieselpakokaasusta, jonka hiukkaset ajatellaan olevan jakautuneet kolmeen logaritmi-normaaliiin moodiin, sekä ilmakehästä, jonka hiukkaset mallinnetaan yhtenä logaritmi-normaalina moodina. Kaikkien moodien hiukkaset koostuvat kahdesta nestefaasista, minkä lisäksi haihtuvaa nukleaatiomoodia lukuunottamatta niillä on myös yksi kiinteä faasi.

3.2.1 Logaritmi-normaali jakauma

Logaritmi-normaalien jakauman suuruutta, sijaintia ja leveyttä kuvataan kolmella tunnusluvulla, moodin hiukkasten kokonaislukumäärällä N_{tot} , geometrisellä keski-koolla, ja geometrisella keskihajonnalla (engl. Geometric Standard Deviation, GSD , σ). Lukumääräjakaumassa geometristä keskikokoa vastaa lukumäärämediaanikalaisija (engl. Count Median Diameter, CMD), joka on hiukkaskoko, jota pienempiä hiukkasia on puolet kokonaislukumäärästä ja suurempia puolet. Normaali-jakaumassa keskihajonta kuvaa tosin myös leveyttä, joka odotusarvon molemmiin puoliin sisältää 68 % kokonaispopulaatiosta. Keskihajonnalla on sama yksikkö kuin muuttujalla, mutta logaritmi-normaalissa jakaumassa GSD on yksikötön ja se saa arvoja ykkösestä ylöspäin.

Jollekin hiukkaskokovälille $[d_{p1}, d_{p2}]$ kuuluva hiukkaslukumäärä saadaan tiheys-

funktion $n(d_p)$ avulla seuraavasti

$$N_{d_{p1}-d_{p2}} = \int_{\ln d_{p1}}^{\ln d_{p2}} n(d_p) d \ln d_p, \quad (3.16)$$

jossa luonnollisen logaritmin avulla esitetty tiheysfunktio $n(d_p)$ (Hinds 1999) on

$$n(d_p) = \frac{dN}{d \ln d_p} = \frac{N_{tot}}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma} \exp \left(-\frac{1}{2} \left[\frac{\ln \left(\frac{d_p}{CMD} \right)}{\ln \sigma} \right]^2 \right). \quad (3.17)$$

Jakauman k . momentti on

$$M_k = \int_{-\infty}^{\infty} m_p^{k/3} n(d_p) d \ln d_p, \quad (3.18)$$

jossa m_p on hiukkasen massa, joten 0. momentti on sama kuin lukumäärämomentti eli hiukkaskonsentraatio $M_0 = N_{tot}$. Kaavojen (3.17) ja (3.18) avulla voidaan ratkaista jakauman CMD , jos 0. ja 3. momentti sekä leveys tunnetaan, seuraavasti

$$CMD = d_{p,\bar{m}} e^{-1.5 \ln^2 \sigma} = \left(\frac{6M_3}{\pi \rho_p M_0} \right)^{\frac{1}{3}} e^{-1.5 \ln^2 \sigma}, \quad (3.19)$$

jossa $d_{p,\bar{m}}$ kuvaa jakauman keskimääräistä massaa vastaavan hiukkasen kokoa.

3.2.2 Moodien ominaisuudet

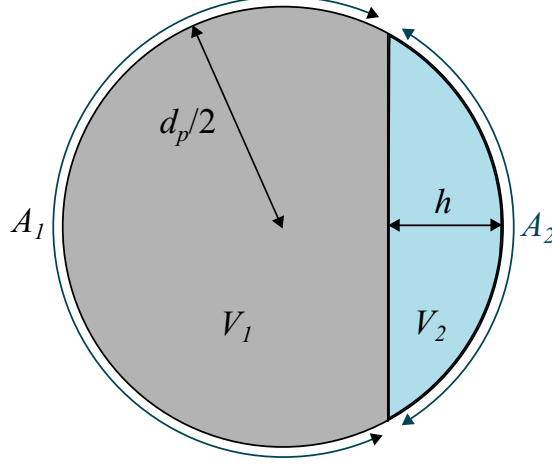
Pakokaasun hiukkaset mallinnetaan nukleatiomoodina ja nokimoodina ja ilman hiukkaset taustamoodina, joiden mallinnusperiaate esitellään seuraavissa kappaleissa.

Haihtuva nukleatiomoodi

Haihtuva nukleatiomoodi (indeksoidaan *nuc*, kuten koodissa) mallinnetaan täysin pyöreinä hiukkasina, jotka syntyvät pakoputken ulostulon jälkeen, jolloin rikkihappo-vesinukleatio synnyttää uudet kriittiset klusterit. Tämän jälkeen rikkihappo, vesi ja hiilivedyt kondensoituvat niille.

Hiukkaset koostuvat rikkihappo-vesifaasista ja hiilivetyfaasista, ja kaikkien moodin hiukkasten komposition oletetaan olevan sama. Rikkihappo-vesiliuos on polaarista, mutta hiilivedyt perusmuodossaan ovat polaarittomia, joten nämä eivät todennäköisesti liukene toisiinsa. Hiilivetyseoksessa voi olla hiilivetyjä, jotka liukenevat rikkihappo-vesiliuokseen, mutta tässä työssä oletetaan, että faasit ovat täysin toisiinsa liukenemattomia. Kun toisiinsa liukenemattomat nestefaasit sekoittuvat, ne pyrkivät mahdollisesti minimoimaan kontaktipinta-alansa (Adamson 1982). Tällöin

hiukkasessa pienemmän tilavuuden omaava faasi saattaa muodostaa linssimäisen alueen toisen faasin viereen (Ziemann & McMurry 1998). Kuvassa 3.1 nähdään lins-sifaasimallin parametrit: V_1 ja V_2 ovat faasien 1 ja 2 tilavuudet yhdessä hiukkasessa, A_1 ja A_2 faasien ulkopinta-alat ja h linsifaasin korkeus. Faasin 2 tilavuusosuus on



Kuva 3.1: Kahden toisiinsa liukenemattoman nestefaasin linssimalli.

$$\frac{V_2}{V_p} = \frac{1}{1 + \frac{Y_1 \rho_2}{Y_2 \rho_1}}, \quad (3.20)$$

missä Y_i ja ρ_i ovat faasin i massaosuus ja tiheys. Korkeus h määräytyy tilavuusosuuden perusteella kaavan

$$\frac{V_2}{V_p} = \frac{\pi h^2 \left(\frac{d_p}{2} - \frac{h}{3} \right)}{\frac{\pi}{6} d_p^3} = 3 \left(\frac{h}{d_p} \right)^2 - 2 \left(\frac{h}{d_p} \right)^3 \quad (3.21)$$

mukaan ja sitä tarvitaan faasin ulkopinta-alaosuuden

$$\frac{A_2}{A_p} = \frac{\pi d_p h}{\pi d_p^2} = \left(\frac{h}{d_p} \right) \quad (3.22)$$

laskemiseksi.

Hiukkasen tiheys ρ_p lasketaan seuraavasti

$$\rho_p = \frac{m_p}{V_1 + V_2} = \frac{m_p}{\frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2}} = \frac{1}{\frac{Y_1}{\rho_1} + \frac{Y_2}{\rho_2}}, \quad (3.23)$$

jota tarvitaan hiukkaskoon

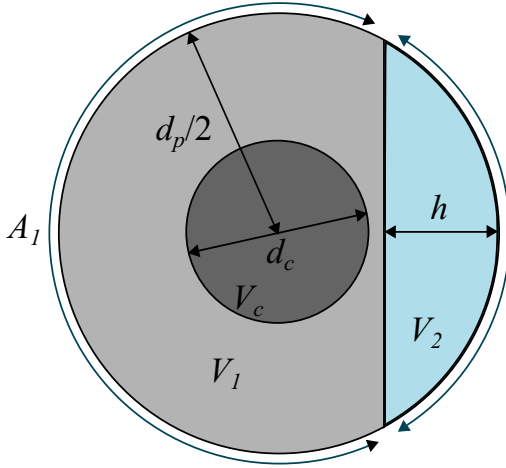
$$d_p = \left(\frac{6m_p}{\pi \rho_p} \right)^{1/3} \quad (3.24)$$

ratkaisemiseksi.

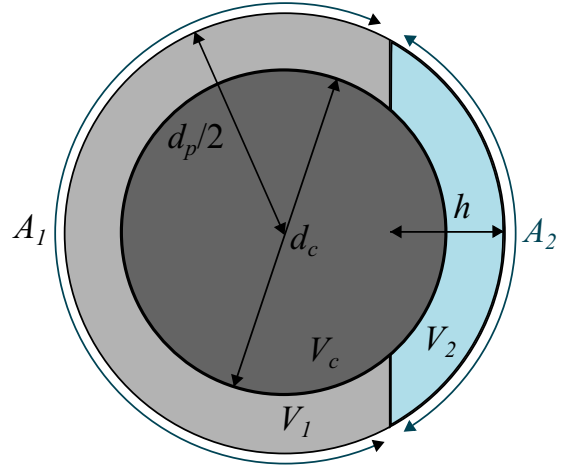
Haihtumaton nukleaatiomoodi

Haihtumaton nukleaatiomoodi eli core-moodi (indeksoidaan *core*, kuten koodissa) koostuu aluksi pyöreistä ytimistä, jotka ovat läsnä jo pakoputken ulostulon kohdalla. Ytimien pinnoille kondensoituu rikkihappoa, vettä ja hiilivetyjä samoin kuin haihtuvan nukleaatiomoodin kriittisten klusterien pinnalle.

Ytimen halkaisija on d_c ja tilavuus V_c , ja se kuuluu kiinteään faasiin c . Kun nestefaasien rajapinta ei ulotu kiinteään faasiin asti, linssifaasimalli käyttäytyy kuvan 3.2 mukaisesti. Nyt faasin 2 tilavuusosuus nesteestä on



Kuva 3.2: Linssifaasimalli kiinteäytymiselle hiukkaselle, kun nestefaasien rajapinta ei ulotu kiinteään faasiin asti.



Kuva 3.3: Linssifaasimalli kiinteäytymiselle hiukkaselle, kun nestefaasien rajapinta ulottuu kiinteään faasiin asti.

$$\frac{V_2}{V_{liq}} = \frac{\pi h^2 \left(\frac{d_p}{2} - \frac{h}{3} \right)}{\frac{\pi}{6} d_p^3 - \frac{\pi}{6} d_c^3} = \frac{3 \left(\frac{h}{d_p} \right)^2 - 2 \left(\frac{h}{d_p} \right)^3}{1 - \left(\frac{d_c}{d_p} \right)^3}, \quad (3.25)$$

jossa V_{liq} on hiukkasen nestemäisen osuuden tilavuus. Kun nestefaasien rajapinta ulottuu kiinteään faasiin asti, saadaan kuvan 3.3 mukainen tilanne, jolloin faasin 2 tilavuusosuus nesteestä on

$$\begin{aligned} \frac{V_2}{V_{liq}} &= \frac{\pi h^2 \left(\frac{d_p}{2} - \frac{h}{3} \right) - \pi \left(h - \frac{d_p}{2} + \frac{d_c}{2} \right)^2 \left[\frac{d_c}{2} - \frac{\left(h - \frac{d_p}{2} + \frac{d_c}{2} \right)}{3} \right]}{\frac{\pi}{6} d_p^3 - \frac{\pi}{6} d_c^3} \\ &= \frac{3 \left(\frac{h}{d_p} \right)^2 - 2 \left(\frac{h}{d_p} \right)^3 - 3 \frac{d_c}{d_p} \left(\frac{h}{d_p} + \frac{1}{2} \frac{d_c}{d_p} - \frac{1}{2} \right)^2 - 2 \left(\frac{h}{d_p} + \frac{1}{2} \frac{d_c}{d_p} - \frac{1}{2} \right)}{1 - \left(\frac{d_c}{d_p} \right)^3}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Hiukkasen nestemäisen osan tiheys ρ_{liq} lasketaan kaavalla (3.23), ja koko hiukka-

sen tiheys kaavalla

$$\rho_p = \frac{1}{\frac{Y_{liq}}{\rho_{liq}} + \frac{Y_{core}}{\rho_{core}}}, \quad (3.27)$$

jossa Y_{liq} on nesteen massaosuus, Y_{core} kiinteän faasin massaosuus ja ρ_{core} sen tiheys.

Nokimoodi

Nokimoodi (indeksoidaan *soot*, kuten koodissa) mallinnetaan agglomeroituneena kiinteänä faasina, jonka hiukkasilla on fraktaalidimensio D_f . Kaavasta (2.9) poiketen, hiukkasen kuiva massa lasketaan kaavalla

$$m_p = \frac{\pi}{6} \rho_{eff} d_p^3, \quad (3.28)$$

jossa ρ_{eff} on efektiivinen tiheys (Lemmetty *et al.* 2008)

$$\rho_{eff} = \rho_0 \left(\frac{d_p}{d_0} \right)^{D_f-3}, \quad (3.29)$$

jossa ρ_0 on primäärihiukkasen tiheys 1200 kg/m³ ja d_0 primäärihiukkasen halkaisija 5 nm Lemmetty *et al.* (2008) mukaan.

Nokimoodin hiukkasille kondensoituu nesteitä samoin kuin nukleatiohiukkasillekin, mutta laskennan keventämiseksi nesteen kompositiota ei lasketa, vaan oletetaan, että kondensaationopeudet eivät riipu hiukkasen pinnan kompositiosta. Hiukkasen koko ei kasva, sillä oletetaan kaasujen kondensoituvan nokihiukkasen huokosiin (Lemmetty *et al.* 2008). Tällöin vain efektiivinen tiheys kasvaisi, mutta kompositiolaskennan puuttumisen vuoksi saadaan todellista pienempi tiheys ja näin ollen pienempi massa.

Ilmakehän taustamoodi

Ilmakehän aerosoli koostuu useasta kokojakaumasta (Hinds 1999), mutta tässä työssä sitä approksimoidaan yhtenä moodina (indeksoidaan *bg*, kuten koodissa), joka koostuu pyöreistä kiinteistä hiukkasista, joiden päälle kondensoituu samoja kaasuja kuin muillekin moodeille. Taustamoodin kondensaation merkitys pakokaasussa on vähäistä, mutta pakokaasuvanan reunoilla sen merkitys on suurempi.

Kuten nokimoodille, ei taustamoodillekaan lasketa nesteen kompositiota. Taustamoodin tunnuslukuina käytetään Hyytiälän SMEAR II -metsämittausasemalta mitattuja arvoja (Häkkinen *et al.* 2012): $N_{tot} = 10^3 \text{ \#/cm}^3$, $CMD = 60 \text{ nm}$, $GSD = 2.2$.

3.2.3 Faasien ominaisuudet

Kahden mallinnettavan nestefaasin ja yhden kiinteän faasin ominaisuuksia on esitelty seuraavissa kappaleissa.

Rikkihappo-vesifaasi

Rikkihappo-vesiliuoksen (sa, w) tiheys saadaan [Vehkamäki et al. \(2002\)](#) luoman sovitteen mukaan

$$\rho_{sa,w} = \rho_{sa,w}(Y_{sa}, T), \quad (3.30)$$

jossa Y_{sa} on rikkihapon massaosuus faasissa. Pintajännitys saadaan [Vehkamäki et al. \(2003\)](#) tekemän sovitteen mukaan

$$\sigma_{sa,w} = \sigma_{sa,w}(x_{sa}, T), \quad (3.31)$$

jossa x_{sa} on rikkihapon mooliosuus faasissa. Rikkihapon ja veden aktiivisuudet saadaan [Taleb et al. \(1996\)](#) mallin mukaan

$$\Gamma_{sa} = \Gamma_{sa}(x_{sa}, T) \quad (3.32a)$$

$$\Gamma_w = \Gamma_w(x_{sa}, T). \quad (3.32b)$$

Muut tarpeelliset ominaisuudet rikkihapolle ja vedelle saadaan kaasufaasin ominaisuuksina taulukosta 3.1.

Hiilivetyfaasi

Hiilivetyseoksena mallinnettavan nestemäisen tetrakosaanin tiheys ρ_{hc} on 0.797 g/cm^3 . Muita nestemäisen hiilivedyn ominaisuuksia ei tarvita haihtumattomuusoletuksen vuoksi.

Kiinteät faasit

Haihtumattoman nukleatiomoodin kiinteän faasin tiheydeksi oletettiin vähäisten mittaustulosten vuoksi veden tiheys $\rho_{core} = 1 \text{ g/cm}^3$. Nokimoodin kuivalle nokihiukkaselle tiheys lasketaan kaavan (3.29) avulla. Taustamoodin kiinteän faasin tiheytenä käytetään arvoa $\rho_{bg} = 1.5 \text{ g/cm}^3$ ([Kannosto et al. 2008](#)).

3.3 CFD-ohjelmiston toimintaperiaate

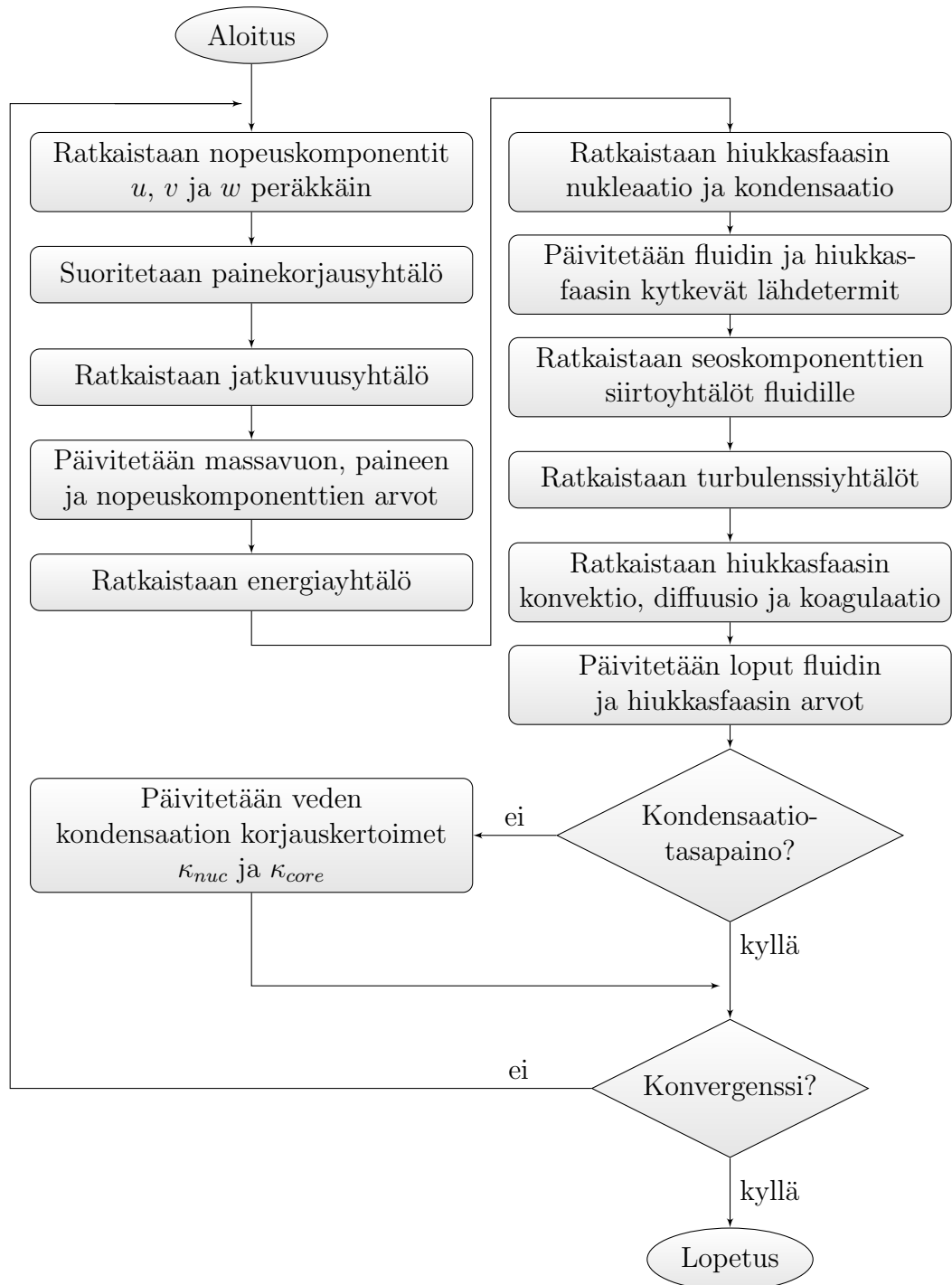
Virtausta hallitsevia yhtälöitä ovat jatkuvuus- ja liikemääräyhtälöt ([Versteeg & Malalasekera 2007](#)), joiden lisäksi tässä työssä hallitsevat energiayhtälö, turbulenssiyhtälöt ja seos- ja hiukkaskomponenttien kuljetusyhtälöt. Kyseiset yhtälöt ovat epälineaarisia osittaisdifferentiaaliyhtälöitä, jotka ovat toisiinsa kytkettyjä, joten niiden analyyttinen ratkaisu on mahdotonta. Tässä työssä käytetty ANSYS FLUENT 14.0 CFD-ohjelmisto soveltaa kontrollitilavuusmenetelmää yhtälöiden ratkaisemiseen numeerisesti. Kontrollitilavuusmenetelmässä virtauskenttä jaetaan näennäisiin tilavuuksiin eli laskentakoppeihin, joissa hallitsevat yhtälöt ratkaistaan diskretisoiduissa muodoissa. Kuvassa 3.4 on esitetty ohjelman suorittamat toimenpiteet yhden iteraatiokierroksen aikana tämän työn tapauksessa. Tiheästi jaettu virtauskenttä eli laskentaverkko tuottaa tarkimman tuloksen, mutta laskenta-ajan ja muistinkäytön optimoimiseksi on käytännössä usein tyydyttävä harvempaan laskentaverkkoon.

Hallitsevia yhtälöitä voidaan yksinkertaistaa esimerkiksi olettamalla fluidi kokoonpuristumattomaksi, jolloin tiheys voidaan pitää paineen suhteen vakiona. Lisäksi voidaan tarkastella stationaaritilannetta, jossa oletetaan aikariippumattomuus, jolloin aikaderivaatat häviävät. Tässä työssä kyseiset oletukset onkin tehty; kokoonpuristumattomuusoletus voidaan tehdä, jos tilanteen nopeuskaala (< 50 m/s) on paljon äänen nopeutta (~ 300 m/s) pienempi. Turbulenssin vuoksi paine ja nopeuskomponentit kuitenkin heilahtelevat lyhyellä aikaskaalalla, jolloin stationaarinenkin tapaus olisi ratkaistava aikariippuvasti. Tämän vuoksi on tapana käyttää Reynolds-keskiarvotettuja yhtälöitä (engl. Reynolds Averaged Navier-Stokes, RANS), joihin ilmaantuvat Reynoldsin jännitystensorit kuvaavat nopeusheilahteluja ja ne on mallinnettava. Fluent mallintaa näitä turbulentin viskositeetin ν_t avulla turbulenssimalleilla, joista käytetyimmät ovat kaksiyhtälömalleja eli niissä turbulenssia mallinnetaan kahden turbulenssisuureen siirtoyhtälön avulla. Tässä työssä käytetty SST- $k-\omega$ -turbulenssimalli mallintaa turbulenssia turbulenssin kineettisen energian k ja turbulenssin ominaisdissipaation ω avulla ja se on tunnetusti robusti malli. ([Siikonen 2009](#).)

Mallinnettavat yhtälöt Fluentissa ovat yleisesti muotoa

$$\frac{\partial(\rho_f \phi)}{\partial t} = \underbrace{-\nabla \cdot (\rho_f \phi \mathbf{u})}_{\text{konvektio}} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho_f D_{eff} \nabla \phi)}_{\text{diffuusio}} + \hat{S}, \quad (3.33)$$

jossa ϕ on mallinnettava suure, \mathbf{u} nopeusvektori, D_{eff} suureen tehollinen diffuusiokerroin ja \hat{S} lähdetermi. Tehollinen diffuusiokerroin on näennäinen ominaisuus, joka yhdistää laminaarisen diffuusion sekä turbulenssin aiheuttaman leviämisen. Sen



Kuva 3.4: Fluentin suorittamat toimenpiteet yhden iteraatiokierroksen aikana käytetyllä pakokaasumallilla. Kondensaatioproseduuri on esitelty tarkemmin kappaleessa 3.4.5.

laskemiseen käytetään kaavaa

$$D_{eff} = D_{lam} + D_t, \quad (3.34)$$

jossa D_{lam} on laminaarinen diffuusiokerroin ja D_t turbulentti diffuusiokerroin. Esimerkiksi seoskomponentin tai hiukkasfaasin massansiirron tapauksessa laminaarinen diffuusiokerroin vastaa massadiffuusiokerrointa D_m . Turbulentti diffuusiokerroin lasketaan kaavalla

$$D_t = \frac{\nu_t}{Sc_t}, \quad (3.35)$$

jossa Sc_t on turbulenssin Schmidtin luku, joka tapauksesta riippuen vaihtelee yleensä välillä 0.2–1.3 (Tominaga & Stathopoulos 2007), mutta tässä käytetään Fluentin oletusarvoa $Sc_t = 0.7$.

3.4 Modaalinen aerosolidynamiikkamallinnus

Modaalisilla aerosolidynamiikkamalleilla (engl. Modal Aerosol Dynamics, MAD) oletetaan aerosolipopulaation koostuvan yhdestä tai useammasta moodista, joiden jakauma tunnetaan matemaattisesti, jolloin jakaumat mallinnetaan momentteina M_k . Momentin k siirtoyhtälö on skalaarin siirtoyhtälön (Kaava 3.33) muotoa

$$\frac{\partial M_k}{\partial t} = \underbrace{-\nabla \cdot (M_k \mathbf{u})}_{\text{konvektio}} + \underbrace{\nabla \cdot \left(\rho_f \bar{D}_{eff,k} \nabla \frac{M_k}{\rho_f} \right)}_{\text{diffuusio}} + nuc_k + cond_k + coag_k + therm_k, \quad (3.36)$$

jossa nuc_k , $cond_k$, $coag_k$ ja $therm_k$ ovat nukleation, kondensaation, koagulaation ja termoforeesin lähdetermin k . momentille. Eri termien matemaattiset muodot ovat johdettu seuraavissa kappaleissa.

3.4.1 Hiukkaskokojakaumien momentit

Tässä työssä aerosoli koostuu neljästä moodista, jotka ovat logaritmi-normaalises-ti jakautuneet. Logaritmi-normaalin jakauman kolmen tunnusluvun (N_{tot} , GSD ja CMD) mallintamiseen tarvitaan kolme momenttia, joiden siirtoyhtälöt ratkaistaan.

Nukleaatiomoodit

Tässä työssä nukleaatiomoodeille GSD oletetaan vakioksi, joten kahden momentin mallinnus riittää. Mallinnettavat momentit ovat lukumäärämomentti eli 0. momentti ($M_{nuc,0}$ ja $M_{core,0}$) ja massamomentti eli 3. momentti ($M_{nuc,1}$ ja $M_{core,1}$). Massamo-

menti on jaettu vielä kolmeen eri komponenttiin

$$M_{nuc,3} = M_{nuc,sa} + M_{nuc,w} + M_{nuc,hc} \quad (3.37a)$$

$$M_{core,3} = M_{core,sa} + M_{core,w} + M_{core,hc}, \quad (3.37b)$$

joten neljä momenttia on mallinnettava yhtä moodia kohti

$$M_{nuc,0} = N_{tot,nuc} \quad (3.38a)$$

$$M_{nuc,sa} = Y_{sa,nuc} \int_{-\infty}^{\infty} m_{nuc} n_{nuc}(d_p) d \ln d_p = Y_{sa,nuc} M_{nuc,1} \quad (3.38b)$$

$$M_{nuc,w} = Y_{w,nuc} \int_{-\infty}^{\infty} m_{nuc} n_{nuc}(d_p) d \ln d_p = Y_{w,nuc} M_{nuc,1} \quad (3.38c)$$

$$M_{nuc,hc} = Y_{hc,nuc} \int_{-\infty}^{\infty} m_{nuc} n_{nuc}(d_p) d \ln d_p = Y_{hc,nuc} M_{nuc,1} \quad (3.38d)$$

$$M_{core,0} = N_{tot,core} \quad (3.38e)$$

$$M_{core,sa} = Y_{sa,core} \int_{-\infty}^{\infty} m_{core} n_{core}(d_p) d \ln d_p = Y_{sa,core} M_{core,1} \quad (3.38f)$$

$$M_{core,w} = Y_{w,core} \int_{-\infty}^{\infty} m_{core} n_{core}(d_p) d \ln d_p = Y_{w,core} M_{core,1} \quad (3.38g)$$

$$M_{core,hc} = Y_{hc,core} \int_{-\infty}^{\infty} m_{core} n_{core}(d_p) d \ln d_p = Y_{hc,core} M_{core,1}. \quad (3.38h)$$

$Y_{i,nuc}$ ja $Y_{i,core}$ ovat nukleatiomoodin ja core-moodin komponentin i massaosuus massamomentista. Ne vastaavat myös massaosuutta yhdessä hiukkasessa sillä oletuksella, että kaikkien hiukkasten kompositio kaikilla moodin hiukkaskoilla on sama.

Noki- ja taustamoodi

Noki- ja taustamoodillekin GSD oletetaan vakioksi, minkä lisäksi myös CMD pidetään vakiona, jolloin yhden momentin mallinnus moodia kohti riittää. Kyseiset moodit siis kuluttavat kaasuja konsensaatiolla, mutta niiden hiukkaset eivät itse kasva. Mallintamalla myös hiukkasten kasvun niiden tilavuus kasvaisi arviolta ~ 40 %. Nyt mallinnettaviksi momenteiksi riittävät lukumäärämomentit

$$M_{soot,0} = N_{tot,soot} \quad (3.39a)$$

$$M_{bg,0} = N_{tot,bg}. \quad (3.39b)$$

Kyseisten moodien hiukkasille kompositiota ei lasketa, sillä oletetaan, että hiukkasen kompositio ei vaikuta merkittävästi kondensatioon tällä hiukkaskoolla.

3.4.2 Konvektiotermi

Tässä työssä mallinnettavien hiukkasten koot ovat pieniä ($d_p < 1 \mu m$), jolloin hiukkasten relaksaatioaika ($< 1 \mu s$) on paljon pienempi kuin virtauksen aikaskaala ($\sim 1 s$). Tällöin voidaan olettaa, että hiukkaset kulkeutuvat samoja virtaviivoja pitkin kuin sitä ympäröivä fluidi. Tällöin hiukkasten nopeutta ei tarvitse erikseen mallintaa, vaan se voidaan kytkeä fluidin nopeuteen.

3.4.3 Diffuusiotermi

Aerosolihiukkasen diffuusion aiheuttaa kaasumolekyylien termisestä liikkeestä johutuva törmäily hiukkasen pintaan. Hiukkasen massadiffuusiokerroin $D_{m,p}$ pyöreälle hiukkaselle (Hinds 1999) on

$$D_{m,p} = \frac{k_B T C_c}{3\pi\mu_f d_p}, \quad (3.40)$$

jossa k_B on Boltzmannin vakio, μ_f fluidin dynaaminen laminaarinen viskositeetti ja C_c liukukorjauskerroin (Allen & Raabe 1985)

$$C_c = 1 + \frac{\lambda_{gas}}{d_p} \left[2.34 + 1.05 \exp \left(-0.39 \frac{d_p}{\lambda_{gas}} \right) \right], \quad (3.41)$$

jossa λ_{gas} on kaasun vapaa matka (Willeke 1976)

$$\lambda_{gas} = 66.5 \text{ nm} \cdot \left(\frac{T}{293.15 \text{ K}} \right) \left(\frac{1 + 110.4 \text{ K}/293.15 \text{ K}}{1 + 110.4 \text{ K}/T} \right). \quad (3.42)$$

Hiukkaskokoalueella 0.1–1000 nm ja lämpötila-alueella 250–650 K Cunninghamin liukukorjauskertoimelle voidaan käyttää polynomisovitetta d_p :n [m] ja T :n [K] suhteen

$$\begin{aligned} C_c(d_p, T) = & -2.283 \cdot 10^{11} d_p^2 \\ & + (69.08T + 4.579 \cdot 10^5) d_p \\ & - 3.633 \cdot 10^{-4} T + 0.7862 \\ & + (1.016 \cdot 10^{-9} T - 7.373 \cdot 10^{-8}) d_p^{-1}. \end{aligned} \quad (3.43)$$

Momentteja mallinnettaessa diffuusiokertoimena on käytettävä momentilla k paino-

tettua keskiarvoa tehollisesta diffuusiokertoimesta $D_{eff} = D_m + D_t$

$$\begin{aligned}
 \bar{D}_{eff,k} &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} m_p^{k/3} D_{eff}(d_p) n(d_p) d \ln d_p}{\int_{-\infty}^{\infty} m_p^{k/3} n(d_p) d \ln d_p} \\
 &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} m_p^{k/3} [D_m(d_p) + D_t] n(d_p) d \ln d_p}{M_k} \\
 &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} m_p^{k/3} D_m(d_p) n(d_p) d \ln d_p}{M_k} + D_t \\
 &= \bar{D}_{m,k} + D_t,
 \end{aligned} \tag{3.44}$$

jossa $\bar{D}_{m,k}$ on momentilla k painotettu keskiarvo massadiffuusiokertoimesta. Lukumäärämomentille se on

$$\begin{aligned}
 \bar{D}_{m,0} &= \frac{k_B T}{3\pi\mu_f} \left[-2.283 \cdot 10^{11} CMD e^{0.5 \ln^2 \sigma} \right. \\
 &\quad + 69.08T + 4.579 \cdot 10^5 \\
 &\quad + (-3.633 \cdot 10^{-4}T + 0.7862) CMD^{-1} e^{0.5 \ln^2 \sigma} \\
 &\quad \left. + (1.016 \cdot 10^{-9}T - 7.373 \cdot 10^{-8}) CMD^{-2} e^{2 \ln^2 \sigma} \right]
 \end{aligned} \tag{3.45}$$

ja massamomentille

$$\begin{aligned}
 \bar{D}_{m,3} &= \frac{k_B T}{3\pi\mu_f} \left[-2.283 \cdot 10^{11} CMD e^{3.5 \ln^2 \sigma} \right. \\
 &\quad + 69.08T + 4.579 \cdot 10^5 \\
 &\quad + (-3.633 \cdot 10^{-4}T + 0.7862) CMD^{-1} e^{-2.5 \ln^2 \sigma} \\
 &\quad \left. + (1.016 \cdot 10^{-9}T - 7.373 \cdot 10^{-8}) CMD^{-2} e^{-4 \ln^2 \sigma} \right],
 \end{aligned} \tag{3.46}$$

joissa integraalit ovat ratkaistu analyyttisesti käyttämällä Cunninghamin liukukorjauskertoimelle polynomimuotoa.

3.4.4 Nukleaatiotermi

Kaasukomponentit voivat muodostaa hiukkasia homogeenisella nukleaatiolla, kun kaasun saturaatiosuhde $S_i = p_i/p_i^\circ$ on riittävän suuri – vähintään yksi. Useamman nukleoituvan komponentin tapauksessa nukleaatio voi tapahtua jo alle yhden sa-

turaatiosuhteella. Tässä työssä nukleoituvia komponentteja on kaksi: rikkihappo ja vesi; tätä kutsutaan binääriseksi homogeeniseksi rikkihappo-vesinukleaatioksi.

Nukleaationopeus J kertoo, kuinka monta uutta hiukkasta eli nukleaatioydintä syntyy aikayksikössä tilavuusyksikössä, ja sen yksikkönä käytetään usein $1/(\text{cm}^3 \text{ s})$. Ensimmäisen nukleaatioteoreeman mukaan nukleaationopeus riippuu nukleoituvien komponenttien aktiivisuudesta Γ_i kaasufaasissa kaavan

$$\left(\frac{\partial \ln J}{\partial \ln \Gamma_i} \right) \approx \Delta N_i^* \approx N_i^* \quad (3.47)$$

mukaan, jossa N_i^* on i -molekyylien lukumäärä nukleaatioytimessä. (Vehkamäki 2006.)

Kaavan (3.47) perusteella nukleaationopeus binääriselle nukleaatiolle on

$$J \propto \Gamma_{H_2SO_4}^{N_{sa}^*} \Gamma_{H_2O}^{N_w^*} \quad (3.48a)$$

$$J = k_{nuc,pre} [H_2SO_4]^{N_{sa}^*} [H_2O]^{N_w^*}, \quad (3.48b)$$

jossa $k_{nuc,pre}$ on nukleaation reaktionopeuskerroin. Klusteriaktivaatioteorian perusteella on $N_{sa}^* = 1$ ja kineettisen nukleaatioteorian mukaan $N_{sa}^* = 2$ (Kulmala *et al.* 2006). Klassisen nukleaatioteorian mukaan nukleaatioytimen kompositio määräytyy vapaaenergian minimikohdan mukaan (Vehkamäki 2006), jolloin sitä kutsutaan kriittiseksi klusteriksi. Tällöin N_{sa}^* voi olla suurempikin (tämän työn pakokaasutapauksissa noin 3–10). Sihto *et al.* (2006) mittausten perusteella ilmakehän hiukkasmuodotuksessa voisi olla $N_{sa}^* = 1 \dots 2$, joten klassinen nukleaatioteoria saattaakin yliarvioida N_{sa}^* :ta myös pakokaasutapauksessa. Laboratoriotesteissä on kuitenkin havaittu jopa arvoja $N_{sa}^* = 21$, mutta ne voivat johtua myös mittausvirheistä (Sipilä *et al.* 2010).

Nukleaationopeus riippuu myös jyrkästi lämpötilasta. Klusteriaktivaatio- ja kineettiselle nukleaatioteorialle ei ole saatavilla lämpötilariippuvuuden funktiota, mutta klassiselle nukleaatiolle se voidaan johtaa termodynamiikasta. Vehkamäki *et al.* (2002) ovat luoneet klassiselle nukleaatioteorialle parametrisaation lämpötila-alueelle 230.15–305.15 K ja myöhemmin (Vehkamäki *et al.* 2003) 400.15 K lämpötilaan asti.

$$J_{cla} = J_{cla}(T, [H_2SO_4]_{gas}, RH). \quad (3.49)$$

Teoreettinen nukleaationopeus voi kuitenkin poiketa todellisesta nukleaationopeudesta jopa useita kertaluokkia, joten käytetään tässä korjauskerrointa $k_{nuc,corr}$ sovitamaan teorian antamat tulokset mittaustuloksiin

$$J = k_{nuc,corr} J_{cla}. \quad (3.50)$$

Myös hiilivedyt saattavat vaikuttaa rikkihappo-vesinukleaatioon tai nukleoitua ho-

mogeenisesti, mutta tässä työssä hiilivedyt jätetään nukleaation suhteen huomiotta.

Kaavan (3.36) nukleaatiotermi lukumäärämomentille on yksikköä $[1/(\text{m}^3 \text{ s})]$ ja massamomentille yksikköä $[\text{kg}/(\text{m}^3 \text{ s})]$. Nukleaatiotermi komponentin i massamomentille saadaan nukleaationopeuden J ja kriittisessä klusterissa olevan komponentin i massan $m_i^* = N_i^* m_i$ avulla

$$nuc_{sa} = J N_{sa}^* m_{sa} \quad (3.51a)$$

$$nuc_w = J N_w^* m_w, \quad (3.51b)$$

J ja N_i^* saadaan [Vehkamäki et al. \(2002, 2003\)](#) luoman parametrisaation avulla.

Parametrisaatio antaa tulokseksi monodispersiivisen jakauman, jossa kaikki hiukaset olisivat klusterin kokoisia. Käytetyssä mallissa nukleaatiomoodi on kuitenkin polydispersiivinen jakauma, jolloin klusterin massa määräisi jakauman keskimääräistä massaa vastaavan hiukkaskoon. Tällöin jakauma sisältäisi myös kriittistä klusteria pienempiä hiukkasia, joka ei ole fysikaalisesti järkevää. Tämän vuoksi oletetaan, että nukleaatio muodostaa monodispersiivisen jakauman, joka välittömästi koaguloi-tuu (suuren pitoisuuden vuoksi koagulaatio on hyvin nopeaa) intramodaalisesti polydispersiiviseksi jakaumaksi, jonka GSD vastaa nukleaatiomoodin mittaustuloksia. Massamomentti ei koaguloituessa pienene, mutta nollaulotteisen simulaation perusteella lukumäärän pienentyessä karkeasti viidesosaan alkuperäisestä lukumäärästä jakauma on leventynyt arvoon $GSD \approx 1.4$. Tällöin nukleaatioterminä lukumäärämomentille käytetään

$$nuc_0 = 0.2 J. \quad (3.52)$$

Paremmen arvion koagulaation käyttäytymiselle nukleaation yhteydessä saataisiin mallintamalla myös hiukkasfaasin pinta-alamomentti, jolloin GSD ei olisi vakio, vaan kasvaisi arvosta yksi ylöspäin.

Nukleaatio koskee vain haihtuvaa nukleaatiomoodia, joten muille moodeille on $nuc_k = 0$.

3.4.5 Kondensaatiotermi

Kondensaatiokasvu hiukkasen pinnalle johtuu kaasumolekyylien termisen liikkeen aiheuttamasta molekyylivirrasta hiukkaseen (kondensaatio). Hiukkasen pinnalta takaisin kaasuun kulkeva molekyylivirta (evaporaatio) taas hidastaa kasvua.

Molekyylivirta hiukkasen pinnalle

Suuren hiukkasen ($d_p \gg \lambda_{vap,i}$, jatkumoalue) pinnalle i -molekyylivirta $R_{in,i}$ saadaan diffuusiovuon $J_{diff,i}$ ja hiukkasen pinta-alan A_p tulona

$$R_{in,i} = J_{diff,i} A_p = -D_{m,i} \left. \frac{\partial [i]}{\partial (-r)} \right|_{r=d_p/2} A_p, \quad (3.53)$$

jossa $\lambda_{vap,i}$ on kondensoituvan höyryn i vapaa matka, $D_{m,i}$ sen massadiffuusiokerroin, $[i]$ sen konsentraatio ja r etäisyys hiukkasen keskipisteestä. Hiukkasen pinta muodostaa kondensoituvalle höyrylle gradientin

$$\frac{\partial [i]}{\partial (-r)} = -\frac{[i]d_p}{2r^2}, \quad (3.54)$$

jolloin kaava (3.53) saadaan muotoon

$$R_{in,i} = 2\pi d_p D_{m,i} [i]. \quad (3.55)$$

(Mäkelä 2013.)

Pienelle hiukkaselle ($d_p \ll \lambda_{vap,i}$, vapaa molekyylialue) $R_{in,i}$ saadaan molekyylipommitusnopeuden (Mäkelä 2013) avulla

$$R_{in,i} = \frac{1}{4} \bar{c}_i [i] A_p, \quad (3.56)$$

jossa \bar{c}_i on kondensoituvan kaasun i keskimääräinen terminen nopeus (Engel & Reid 2006)

$$\bar{c}_i = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_i}}, \quad (3.57)$$

jossa m_i on molekyylin i massa. Sijoittamalla kaava (3.57) kaavaan (3.56) saadaan

$$R_{in,i} = 2\pi d_p^2 \sqrt{\frac{k_B T}{8\pi m_i}} [i]. \quad (3.58)$$

Jatkumoalueen ja vapaan molekyylialueen väliin jää transitoalue ($d_p \approx \lambda_{vap,i}$), jolle $R_{in,i}$ saadaan kertomalla kaava (3.55) Fuchs-Sutuginin korjauskertoimella (Sein-

feld & Pandis 2006)

$$\beta_i = \frac{0.75\alpha_i(1 + Kn_i)}{Kn_i^2 + Kn_i + 0.283\alpha_i Kn_i + 0.75\alpha_i}, \quad (3.59)$$

jossa α_i on molekyylin i kiinnijäämistodennäköisyys eli akkommodaatiokerroin ja Kn_i on Knudsenin luku kaasulle i (Lehtinen & Kulmala 2003)

$$Kn_i = \frac{2\lambda_{vap,i}}{d_p}. \quad (3.60)$$

Tässä työssä oletetaan akkommodaatiokertoimeksi kaikille kaasuille $\alpha_i = 1$. Fuchs-Sutuginin korjauskertoimella korjattu molekyylivirta palautuu jatkumoalueella kaavan (3.55) muotoon ja vapaalla molekyylialueella kaavan (3.58) muotoon, joten korjattua kaavaa voidaan käyttää millä hiukkaskokoalueella tahansa.

Hyvin pienille hiukkasille ($d_p \approx d_i$) törmäyspinta-ala A_p lähestyy nollaa, joten on otettava huomioon myös kondensoituvan molekyylin i pinta-ala πd_i^2 , jolloin molekyylivirralla saadaan muoto (Lehtinen & Kulmala 2003)

$$R_{in,i} = 2\pi(d_p + d_i)\beta_i(D_{m,p} + D_{m,i})[i]. \quad (3.61)$$

Konsentraatio $[i]$ voidaan ilmoittaa kondensoituvan kaasun i osapaineen p_i avulla seuraavasti

$$[i] = \frac{p_i}{k_B T}, \quad (3.62)$$

joten saadaan koko hiukkaskokoalueelle pätevä tulos molekyylivirralla

$$R_{in,i} = 2\pi(d_p + d_i)\beta_i(D_{m,p} + D_{m,i})\frac{p_i}{k_B T}. \quad (3.63)$$

Tiivistyvän höyryn i vapaa matka saadaan kaavalla (Lehtinen & Kulmala 2003)

$$\lambda_{vap,i} = \frac{3(D_{m,p} + D_{m,i})}{\sqrt{\bar{c}_p^2 + \bar{c}_i^2}}, \quad (3.64)$$

jolloin Knudsenin luvuksi saadaan

$$Kn_i = \frac{6(D_{m,p} + D_{m,i})}{(d_p + d_i)\sqrt{\bar{c}_p^2 + \bar{c}_i^2}}, \quad (3.65)$$

jossa \bar{c}_p on hiukkasen keskimääräinen terminen nopeus kaavan (3.57) avulla.

Molekyylivirta hiukkasen pinnalta

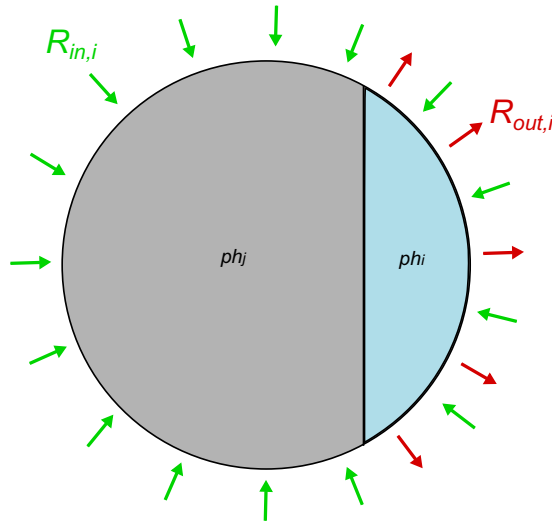
Molekyylivirta hiukkasen pinnalta $R_{out,i}$ saadaan korvaamalla kaavassa (3.63) kaasun i osapaine p_i hiukkasen pinnalla olevan nestekomponentin i höyrynpaineella

$$p_{d,i} = \Gamma_{p,i} K_i p_i^\circ, \quad (3.66)$$

jossa $\Gamma_{p,i}$ on nestekomponentin i aktiivisuus hiukkasessa ja K_i Kelvinin kerroin. Koska hiilivetyfaasille oletettiin $p_{hc}^\circ = 0$, aktiivisuus $\Gamma_{p,hc}$ ja Kelvinin kerroin K_{hc} tulevat merkityksettömiksi, ja $R_{out,hc} = 0$, joten keskitytään seuraavaksi vain rikkihappo-vesifaasin ominaisuuksiin. Aktiivisuus hiukkasessa on

$$\Gamma_{p,i} = \frac{A_{ph_i}}{A_p} \Gamma_i, \quad (3.67)$$

jossa A_{ph_i} on rikkihappo-vesifaasin ulkopinta-ala hiukkasessa ja Γ_i nesteen i aktiivisuus omassa faasissa. Pinta-alasuhde sisällytetään, koska molekyylivirran $R_{out,i}$ oletetaan tapahtuvan vain siltä pinta-alalta, jolla kyseinen nestefaasi on, vaikka molekyylivirta $R_{in,i}$ tapahtuukin koko hiukkasen pinta-alaa kohti (Kuva 3.5).



Kuva 3.5: Molekyylivirran hiukkasen pinnalle $R_{in,i}$ oletetaan tapahtuvan koko hiukkasen pinta-alaa kohti, mutta molekyylivirta hiukkasen pinnalta $R_{out,i}$ vain pinta-alalta, jolla nestekomponentin i sisältävä faasi ph_i on.

Kelvinin kerroin saadaan kaavalla

$$K_i = \exp \left(\frac{4\sigma_{sa,w} V_i^1}{k_B T d_p} \right), \quad (3.68)$$

jossa V_i^1 on yhden kaasumolekyylin i tuoma tilavuuden lisäys hiukkaseen

$$V_i^1 = \frac{\partial}{\partial N_{i,p}} \left(\frac{m_p}{\rho_{sa,w}} \right) = \frac{1}{\rho_{sa,w}} \frac{\partial m_p}{\partial N_{i,p}} + m_p \frac{\partial \rho_{sa,w}^{-1}}{\partial N_{i,p}}. \quad (3.69)$$

Oletetaan, että pieninkin hiukkanen sisältää riittävän monta molekyyliä, jotta nesteen tiheys ei muutu merkittävästi yhden molekyylin lisäämisellä eli

$$\frac{\partial \rho_{sa,w}^{-1}}{\partial N_{i,p}} \approx 0, \quad (3.70)$$

jolloin

$$V_i^1 \approx \frac{1}{\rho_{sa,w}} \frac{\partial m_p}{\partial N_{i,p}} = \frac{m_i}{\rho_{sa,w}}, \quad (3.71)$$

missä m_i on kaasumolekyylin i massa. Nyt Kelvinin kertoimeksi saadaan

$$K_i = \exp \left(\frac{4\sigma_{sa,w} m_i}{k_B T \rho_{sa,w} d_p} \right), \quad (3.72)$$

joka tuoreelle klusterille on yli kaksi, mutta 10 nm kokoiselle hiukkaselle se on jo hyvin lähellä yhtä.

Hiukkasen kasvunopeus

Hiukkasen kasvunopeus kaasulla i saadaan sisään- ja ulosmenevien molekyylimassavirtojen erotuksena

$$\frac{\partial m_{p,i}}{\partial t} = (R_{in,i} - R_{out,i})m_i = \frac{2\pi m_i}{k_B T} (d_p + d_i) \beta_i (D_{m,p} + D_{m,i}) \left(p_i - \frac{A_{ph_i}}{A_p} \Gamma_i K_i p_i^\circ \right). \quad (3.73)$$

Nopeus on positiivinen, kun nettovaikutuksena on kondensaatio, ja negatiivinen, kun nettovaikutuksena on evaporaatio ja nolla, kun hiukkanen on kondensaatiotasapainossa. Tämän työn pakokaasutapauksessa hiukkaset kulkevat pääasiassa kuumemmasta lämpötilasta kylmempään, jolloin nettovaikutuksena on pääasiassa kondensaatio. Pakokaasuvirtauksen reunoilta saattaa kuitenkin palata hiukkasia kuumempaan keskikohtaan, jolloin nettovaikutuksena voi olla evaporaatio. Oletetaan kuitenkin, että vain vesihöyry voi evaporoitua, sillä rikkihapon höyrynpaine kyseillä lämpötiloilla on hyvin matala.

Rikkihapolle ja hiilivedylle kondensaatio lasketaan edellä esitetyllä tavalla. Suuren saatavilla olevan vesihöyrykonsentraation vuoksi veden kondensaatio on niin nopea, että Fluentin käyttämä numeerinen ratkaisumenetelmä aiheuttaisi seuraavanlaisia ylilyöntejä: suuri kondensaationopeus diskreetissä tilavuudessa aiheuttaa suuren vesihöyrypitoisuuden laskun fluidissa ja suuren vesimäärän nousun hiukkas-

faasissa. Tämä johtaa tilanteeseen, jossa on huomattavan paljon vettä sisältäviä hiukkasia matalan RH :n omaavassa fluidissa. Tällöin hiukkaset eivät olisi kondensaatiotasapainossa, ja seuraavalla iteraatiokierroksella vesi pyrkisi evaporoitumaan hiukkasesta. Tämä johtaa ratkaisun divergoitumiseen, ellei laskentaverkko olisi huomattavan tiheä, mutta laskennalliset resurssit eivät riittäisi siihen. Oletetaan, että jokaisen kondensoituneen rikkihappo- tai hiilivetymolekyylin jälkeen vesihöyrymolekyyille jää riittävästi aikaa saavuttaa kondensaatiotasapaino veden suhteen ennen seuraavaa rikkihappo- tai hiilivetymolekyylin saapumista. Kaavan (3.73) perusteella kondensaatiotasapaino veden suhteen on saavutettu, kun

$$RH_f = \frac{A_{sa,w}}{A_p} \Gamma_w K_w = RH_{eq}, \quad (3.74)$$

jossa RH_f on fluidin suhteellinen kosteus ja RH_{eq} hiukkasen tasapainokosteus.

Kondensaatiotermi

Kondensaatio ei kasvata hiukkaslukumäärää, joten kaavan (3.36) kondensaatiotermi lukumäärämomentille on $cond_0 = 0$, mutta massamomentille kondensaatio lasketaan kuvan 3.6 mukaisella tavalla. Kondensaation lähdetermi moodin j komponentin i massamomentille on

$$cond_{j,i} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial m_{p,j,i}}{\partial t} n_j(d_p) d \ln d_p, \quad (3.75)$$

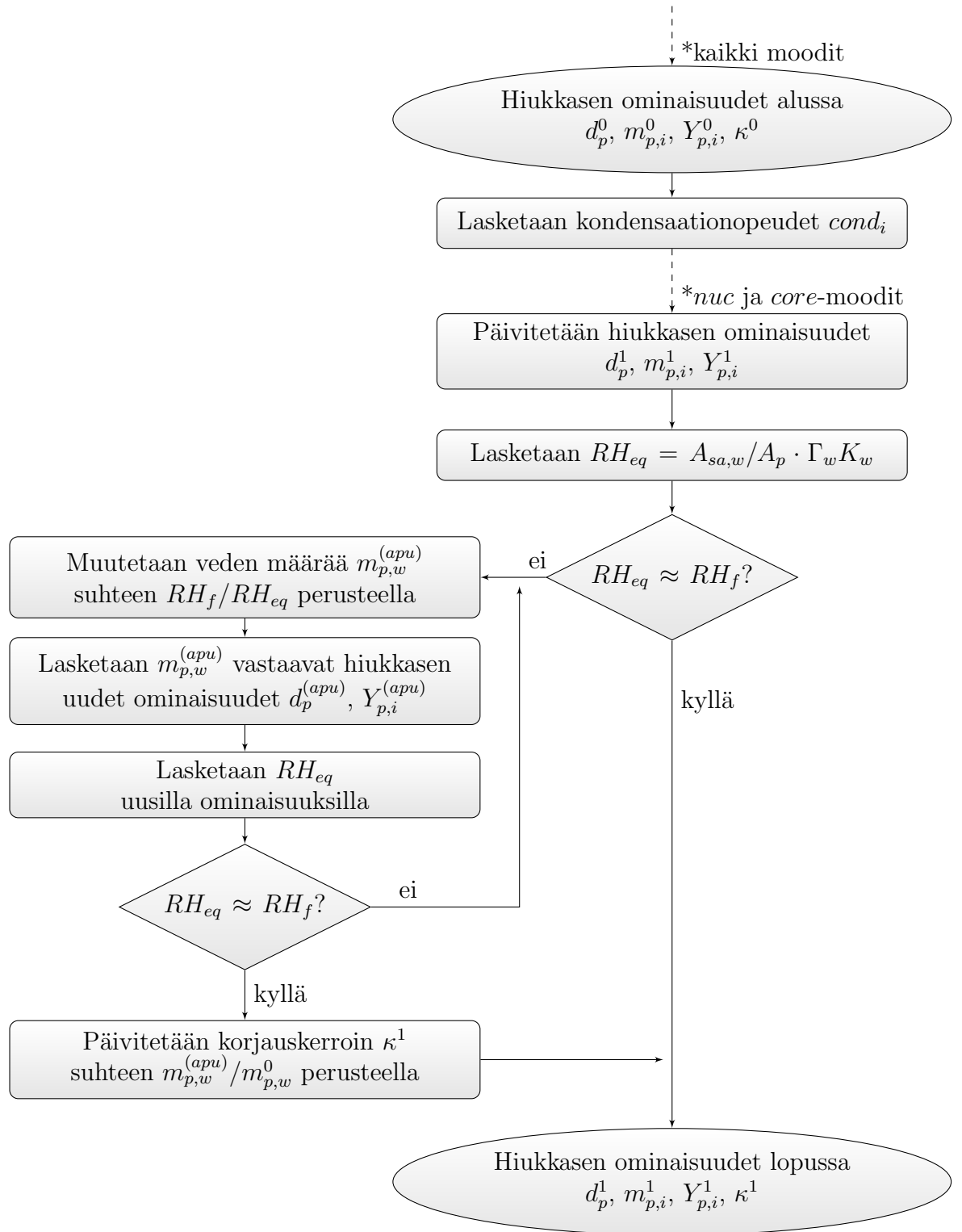
johon kasvunopeus $\frac{\partial m_{p,j,i}}{\partial t}$ saadaan kaavalla (3.73), ja sitä ei voi esittää d_p :n polynomina, joten integraali on laskettava numeerisesti

$$cond_{j,i} = \sum_{\mathbf{d}_{p,j}} \left[\frac{\partial m_{p,j,i}}{\partial t} n_j(d_p) \right] \Delta \ln d_p, \quad (3.76)$$

jossa hiukkaskokoväli $\mathbf{d}_{p,j}$ on jaettu logaritmisesti 20 osaan. Päätepistekoot on määritelty seuraavasti

$$\begin{aligned} \min \mathbf{d}_{p,j} &= CSD \cdot \sigma_j^{-2} \\ \max \mathbf{d}_{p,j} &= CSD \cdot \sigma_j^2, \end{aligned} \quad (3.77)$$

jossa CSD (Condensation Sink Diameter, [Lehtinen et al. \(2003\)](#)) on hiukkaskoko, jolle kondensaationopeus monodispersiivisessä jakaumassa on yhtä suuri kuin kyseisen polydispersiivisen jakauman kondensaationopeus. Lukumääräjakaumalle hiukkaskokovälille $[CMD \cdot \sigma^{-2}, CMD \cdot \sigma^2]$ sisältyy 95 % hiukkaslukumäärästä, mutta kondensaatiolle hiukkaskoko CSD on hieman suurempi kuin CMD . Logaritmisien



Kuva 3.6: Kondensaatiolle suoritettavat toimenpiteet yhden iteraation aikana. Kondensaationopeudet lasketaan ensin kaikille moodeille peräkkäin, jonka jälkeen veden tasapainolaskenta tehdään haihtuvalle ja haihtumattomalle nukleatiomoodille peräkkäin.

jaon vuoksi kokovälille saadaan vakioarvo

$$\Delta \ln d_p = \ln \left(\frac{d_{p2j}}{d_{p1j}} \right)^{1/20} = \frac{1}{20} \ln \sigma^4 = \frac{1}{5} \ln \sigma. \quad (3.78)$$

Laskenta-ajan optimoimiseksi summauksesta on viety ulos vielä kasvunopeuden termit, jotka eivät riipu d_p :stä. Kyseisellä integraalin numeerisella laskemisella tuloksen virheeksi käytetyllä mallilla osoittautui olevan alle 5 %.

Rikkihappo on hydrofiilinen aine, joten on luontevaa ajatella, että veden kondensaatio seuraa rikkihapon kondensaatiota. Siten veden kondensaationopeus voidaan kytkeä rikkihapon kondensaationopeuteen, kun kondensaatiotasapainossa olevan hiukkasen rikkihappopitoisuus $Y_{ph,sa}^{eq}$ tunnetaan. Rikkihapon ja veden massat hiukkasessa ($m_{p,sa}$ ja $m_{p,w}$) ovat

$$m_{p,sa} = Y_{ph,sa} m_{ph} \quad (3.79a)$$

$$m_{p,w} = Y_{ph,w} m_{ph}, \quad (3.79b)$$

jossa $Y_{ph,sa}$ ja $Y_{ph,w}$ ovat rikkihapon ja veden massapitoisuudet hiukkasen rikkihappovesifaasissa ja m_{ph} on faasin massa hiukkasessa. Veden massa voidaan nyt esittää seuraavasti

$$m_{p,w} = \frac{Y_{ph,w}}{Y_{ph,sa}} m_{p,sa} = \left(\frac{1}{Y_{ph,sa}} - 1 \right) m_{p,sa}, \quad (3.80)$$

jolloin kondensaationopeudeksi vedelle saadaan

$$\begin{aligned} \frac{\partial m_{p,w}}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \left[\left(\frac{1}{Y_{ph,sa}} - 1 \right) m_{p,sa} \right] \\ &= \left(\frac{1}{Y_{ph,sa}} - 1 \right) \frac{\partial m_{p,sa}}{\partial t} + m_{p,sa} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{Y_{ph,sa}} \right). \end{aligned} \quad (3.81)$$

Jälkimmäisessä termissä esiintyvä osittaisderivaatta suurille hiukkasille olisi lähellä nollaa, mutta pakokaasutapauksessa hyvin pienten hiukkasten nopean kasvun vuoksi se voi olla suuri, jopa suurempi kuin ensimmäinen termi. Pienessä kondensaatiotasapainossa olevassa hiukkasessa on oltava paljon rikkihappoa, jotta vesi ei Kelvinin efektin vuoksi evaporoituisi pois, mutta suuremmalle hiukkaselle Kelvinin efekti on heikompi, joten rikkihappoa riittää pienempi määrä. Hiukkasen kasvaessa kyseinen osittaisderivaatta on siis positiivinen.

Kaavan (3.81) jälkimmäisen termin matemaattinen arviointi on hankalaa, joten kondensaationopeutta approksimoidaan seuraavaan muotoon

$$\frac{\partial m_{p,w}}{\partial t} \approx \kappa \left(\frac{1}{Y_{ph,sa}^{eq}} - 1 \right) \frac{\partial m_{p,sa}}{\partial t}, \quad (3.82)$$

jossa κ on veden kondensaation korjauskerroin, joka saa aluksi arvon $\kappa = 1$, mutta ratkaisun edetessä korjauskerrointa säädetään, kunnes kondensaatiotasapaino on löytynyt (Kuva 3.6). Korjauskerroin saa veden kondensaation tapauksessa ykköistä suurempia arvoja ja evaporaation tapauksessa pienempiä. Haihtuvalle ja haihtumattomalle nukleaatiomoodille käytetään omia korjauskertoimia κ_{nuc} ja κ_{core} , mutta noki- ja taustamoodeille korjauskertoimet oletetaan suurempien hiukkaskokojen vuoksi ykkösiksi. Rikkihappopitoisuus $Y_{ph,sa}^{eq}$ pitäisi ratkaista kaavasta (3.74), mutta tämän riippuvuus rikkihappopitoisuudesta on epälineaarinen, joten sen arvioimiseen on käytetty hiilivedyttömälle hiukkaselle pätevää itse kehitettyä parametrisaatiota

$$Y_{ph,sa}^{eq} = Y_{ph,sa}^{eq}(T, RH_f, d_p). \quad (3.83)$$

Veden kondensaation lähdeterminksi saadaan nyt

$$\begin{aligned} cond_{j,w} &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial m_{p,j,w}}{\partial t} n_j(d_p) d \ln d_p \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \kappa_j \left(\frac{1}{Y_{ph,j,sa}^{eq}} - 1 \right) \frac{\partial m_{p,j,sa}}{\partial t} n_j(d_p) d \ln d_p \\ &= \kappa_j \left(\frac{1}{Y_{ph,j,sa}^{eq}} - 1 \right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial m_{p,j,sa}}{\partial t} n_j(d_p) d \ln d_p \\ &= \kappa_j \left(\frac{1}{Y_{ph,j,sa}^{eq}} - 1 \right) cond_{j,sa}, \end{aligned} \quad (3.84)$$

jossa on oletettu, että korjauskerroin ja tasapainopitoisuus $Y_{ph,j,sa}^{eq}$ eivät riipu hiukkaskoosta. Tämä ei ole fysikaalisesti oikein, mutta korjauskertoimen säätäminen ratkaisun edetessä johtaa lopputulokseen, jossa hiukkaset ovat kondensaatiotasapainossa. Veden kondensaationopeus on lopulta sovitettu nopeus, joka johtaa kondensaatiotasapainoon, mutta rikkihapon kondensaationopeuden sisältyminen siihen mahdollistaa sen, että aiemmin ratkaistun tapauksen parametrien (esim. rikkipitoisuus) muuttaminen vaikuttaa suoraan myös veden kondensaationopeuteen. Tällöin iterointeja korjauskertoimen etsimiseen ei tarvita niin paljoa, sillä korjauskertoimen arvo ei näytä juuri muuttuvan kyseisten muutosten välillä.

3.4.6 Koagulaatiotermi

Hiukkaset törmäilevät eli koaguloivat toisiinsa termisen liikkeen, turbulenssin tai nopeusgradienttien vaikutuksesta. Tässä työssä otetaan huomioon vain termisen liikkeen aiheuttama koagulaatio eli Brownin koagulaatio. Kiinteät hiukkaset muodostavat koaguloituessaan agglomeraatteja, mutta nestemäiset sulautuvat eli koalesoi-

tuvat yhteen ja muodostavat pyöreitä hiukkasia.

Hiukkasten (halkaisija d_{p1} , diffuusiokerroin $D_{m,p1}$, konsentraatio N_1) törmäystaajuus yhteen hiukkaseen (halkaisija d_{p2} , diffuusiokerroin $D_{m,p2}$) saadaan samoin kuin kaasun molekyylivirta hiukkaseen (Kaava 3.61), johon kaasun suureet korvataan hiukkasen $p1$ suureilla

$$R_c = 2\pi(d_{p1} + d_{p2})\beta_c(D_{m,p1} + D_{m,p2})N_1. \quad (3.85)$$

Korjauskerroin β_c saadaan asettamalla kaavassa (3.59) $\alpha_i = 1$

$$\beta_c = \frac{Kn_c + 1}{1.33Kn_c^2 + 1.71Kn_c + 1}, \quad (3.86)$$

jossa Kn_c on Knudsenin luku koagulaatiolle, joka saadaan kaavan (3.65) tapaan

$$Kn_c = \frac{6(D_{m,p1} + D_{m,p2})}{(d_{p1} + d_{p2})\sqrt{\bar{c}_{p1}^2 + \bar{c}_{p2}^2}}. \quad (3.87)$$

Törmäilyjä yksikkötilavuutta kohti R'_c saadaan ottamalla huomioon toisen hiukkaspopulaation konsentraatio N_2

$$R'_c = R_c N_2 = 2\pi(d_{p1} + d_{p2})\beta_c(D_{m,p1} + D_{m,p2})N_1 N_2 = K_{p1,p2} N_1 N_2, \quad (3.88)$$

jos hiukkaset kuuluvat eri moodiin (intermodaalinen koagulaatio), ja

$$\begin{aligned} R'_c &= R_c N_2 = \frac{1}{2} 2\pi(d_{p1} + d_{p2})\beta_c(D_{m,p1} + D_{m,p2})N_1 N_2 \\ &= \pi(d_{p1} + d_{p2})\beta_c(D_{m,p1} + D_{m,p2})N^2 = \frac{1}{2} K_{p1,p2} N^2, \end{aligned} \quad (3.89)$$

jos molemmat hiukkaset kuuluvat samaan moodiin (intramodaalinen koagulaatio), jossa kerroin $\frac{1}{2}$ estää laskemasta törmäilyt kahteen kertaan ja $N_1 = N_2 = N$. $K_{p1,p2}$ on koagulaatiokerroin.

Intramodaaliselle koagulaatiolle hiukkaspitoisuus N vähenee törmäilyjen mukaan kaavalla

$$\frac{dN}{dt} = -R'_c = -\frac{1}{2} K_{p1,p2} N^2, \quad (3.90)$$

jolloin

$$\int_{N(0)}^{N(t)} \frac{dN}{N^2} = -\frac{1}{2} K_{p1,p2} \int_0^t dt$$

$$N(t) = \frac{N(0)}{\frac{1}{2} N(0) K_{p1,p2} t + 1}, \quad (3.91)$$

joissa $N(0)$ on hiukkaskonsentraatio alkuhetkellä ja $N(t)$ hiukkaskonsentraatio ajassa t . Intramodaalisen koagulaation vasteaika $\tau_{c,intra}$, eli aika, jossa hiukkaskonsentraatio on pudonnut puoleen alkuperäisestä, saadaan kaavalla

$$\tau_{c,intra} = \frac{2}{N(0) K_{p1,p2}}. \quad (3.92)$$

Intermodaaliselle koagulaatiolle hiukkaspitoisuus N_1 vähenee kaavan

$$\frac{dN_1}{dt} = -R'_c = -K_{p1,p2} N_1 N_2, \quad (3.93)$$

mukaan, jolloin

$$\int_{N_1(0)}^{N_1(t)} \frac{dN_1}{N_1} = -K_{p1,p2} N_2 \int_0^t dt$$

$$N_1(t) = N_1(0) e^{-N_2 K_{p1,p2} t}, \quad (3.94)$$

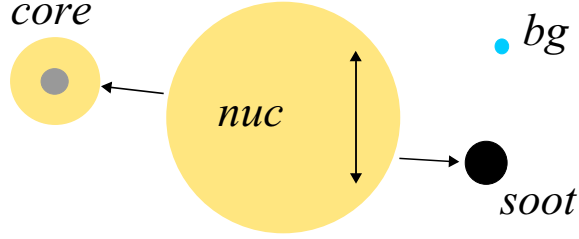
joissa $N_1(0)$ on vähenevän moodin hiukkaskonsentraatio alkuhetkellä ja $N_1(t)$ ajassa t , ja N_2 pysyy muuttumattomana. Konsentraatio N_1 putoaa siis eksponentiaalisesti vasteajalla

$$\tau_{c,inter} = \frac{1}{N_2 K_{p1,p2}}. \quad (3.95)$$

Tässä työssä vähenevä moodi on aina haihtuva nukleaatiomoodi, joka voi koaguloitua intramodaalisesti itsensä kanssa tai intermodaalisesti noki- tai core-moodiin. Nukleaatiomoodin intramodaalinen vasteaika $\tau_{c,intra}$ pakokaasutapauksessa voi olla minuutteja, mutta välittömästi hiukkasten muodostuttua se voi olla vain 100 ms. Se on pienempi kuin tilanteen aikaskaala (~ 1 s), joten intramodaalinen koagulaatio on syytä ottaa mukaan mallinnukseen. Koagulaation vasteaika nukleaatiomoodista nokimoodiin ja core-moodiin on pienimmillään sekunteja, joten mallinnetaan nekin. Koagulaation vasteaika nukleaatiomoodista taustamoodiin on vähintään tunteja, joten jätetään se mallintamatta. Koagulaation vasteajat core-moodista muihin moodeihin ovat useita sekunteja, mutta laskennallisten resurssien vuoksi se jätetään mallintamatta.

Mallinnettavia koagulaatioprosesseja tässä työssä ovat intramodaalinen koagu-

laatio haihtuvassa nukleaatiomoodissa $coag_{nuc \rightarrow nuc,k}$, intermodaalinen koagulaatio haihtuvasta nukleaatiomoodista haihtumattomaan $coag_{nuc \rightarrow core,k}$ ja intermodaalinen koagulaatio haihtuvasta nukleaatiomoodista nokimoodiin $coag_{nuc \rightarrow soot,k}$ (Kuva 3.7).



Kuva 3.7: Mallinnettavien koagulaatioprosessien suunnat eri moodien välillä. Ympyröiden koot kuvaavat moodien konsentraatioita. Nuolet kuvaavat koagulaation suuntaa moodista toiseen. Nukleaatiomoodi koaguloituu myös intramodaalisesti.

Aiemmin esitetty koagulaationopeus pätee monodispersiiviselle jakaumalle, mutta MAD-mallissa koagulaation lähdeterminit saadaan [Whitby & McMurry \(1997\)](#) mukaan seuraavasti

$$\begin{aligned} coag_{nuc \rightarrow nuc,0} &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} K_{p1,p2} n_{nuc}(d_{p1}) n_{nuc}(d_{p2}) d \ln d_{p1} d \ln d_{p2} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{d}_{p1}} \sum_{\mathbf{d}_{p2}} [K_{p1,p2} n_{nuc}(d_{p1}) n_{nuc}(d_{p2})] \Delta \ln d_{p1} \Delta \ln d_{p2} \end{aligned} \quad (3.96a)$$

$$coag_{nuc \rightarrow core,0} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} K_{p1,p2} n_{nuc}(d_{p1}) n_{core}(d_{p2}) d \ln d_{p1} d \ln d_{p2} \quad (3.96b)$$

$$coag_{nuc \rightarrow soot,0} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} K_{p1,p2} n_{nuc}(d_{p1}) n_{soot}(d_{p2}) d \ln d_{p1} d \ln d_{p2} \quad (3.96c)$$

$$coag_{nuc \rightarrow nuc,i} = 0 \quad (3.96d)$$

$$coag_{nuc \rightarrow core,i} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} Y_{p,nuc,i} m_{p,nuc} K_{p1,p2} n_{nuc}(d_{p1}) n_{core}(d_{p2}) d \ln d_{p1} d \ln d_{p2} \quad (3.96e)$$

$$coag_{nuc \rightarrow soot,i} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} Y_{p,nuc,i} m_{p,nuc} K_{p1,p2} n_{nuc}(d_{p1}) n_{soot}(d_{p2}) d \ln d_{p1} d \ln d_{p2}, \quad (3.96f)$$

joista ensimmäisessä on esimerkkinä integraalin paloittelu numeerista ratkaisua varten. Summauksessa käytetty hiukkaskokoväli on jaettu logaritmisesti kymmeneen

osaan, ja päätepistekoot saadaan seuraavasti

$$\begin{aligned}
\min \mathbf{d}_{p1} &= CMD_{nuc} \sigma_{nuc}^{-4} \\
\max \mathbf{d}_{p1} &= CMD_{nuc} \sigma_{nuc}^3 \\
\min \mathbf{d}_{p2} &= CMD_j \sigma_j^{-4} \\
\max \mathbf{d}_{p2} &= CMD_j \sigma_j^3,
\end{aligned} \tag{3.97}$$

joten logaritmistien kokovälien arvoiksi saadaan

$$\Delta \ln d_{pj} = \frac{7}{10} \ln \sigma_j. \tag{3.98}$$

Koska koagulaatiotermeissä on kaksoissummaus, tulee jokaiselle termille 100 pisteen summaus laskentakoppia kohti, joten laskenta-aikaa vaaditaan paljon. Tilannetta voidaan optimoida suorittamalla koagulaatiotermien laskenta vain esimerkiksi joka kymmenennellä iteraatiokierroksella, joiden välisillä iteraatioilla käytetään lähdetermien aikaisemmin laskettuja arvoja.

Luovuttavaan moodiin lukumääräiset lähdeterminit $coag_{nuc \rightarrow j,0}$ annetaan negatiivisena, mutta vastaanottavaan ne ovat nollia, sillä vastaanottavan moodin lukumäärä ei kasva. Massamääräiset lähdeterminit $coag_{nuc \rightarrow j,i}$ ovat luovuttavalle moodille negatiivisia ja vastaanottavalle positiivisia.

Koagulaatio suurille hiukkaspitoisuuksille on hyvin nopeaa, joka numeerisen ratkaisumenetelmän vuoksi voi johtaa samankaltaisiin divergoitumisongelmiin kuten veden kondensaation tapauksessa. Suuri koagulaationopeus saattaa pienentää hiukkaspitoisuuden jopa negatiiviseksi, jos aika-askel Δt eli hiukkasen laskentakopissa viettämä aika on liian suuri. Monodispersiivisen jakauman intramodaalista koagulaatiota tarkasteltaessa hiukkaspitoisuus ajassa $t_0 + \Delta t$ voidaan esittää kaavan (3.91) mukaisesti

$$N(t_0 + \Delta t) = \frac{N(t_0)}{\frac{1}{2}N(t_0)K_{p1,p2}\Delta t + 1}, \tag{3.99}$$

ja käytetyllä diskreetillä ratkaisumenetelmällä tulos pitäisi saada laskettua kaavalla

$$N(t_0 + \Delta t) = N(t_0) + \left. \frac{dN}{dt} \right|_{num} \Delta t. \tag{3.100}$$

Asettamalla kaavat (3.99) ja (3.100) yhtä suuriksi saadaan koagulaationopeus

$\left. \frac{dN}{dt} \right|_{num}$ numeerista ratkaisua varten

$$\left. \frac{dN}{dt} \right|_{num} = - \left[\frac{1}{-\frac{dN}{dt}(t_0)} + \frac{\Delta t}{N(t_0)} \right]^{-1}, \quad (3.101)$$

jossa $\frac{dN}{dt}(t_0)$ on koagulaationopeus analyttistä ratkaisua varten (Kaava 3.90). Approksimoidaan nyt polydispersiivisen koagulaation nopeutta numeerista ratkaisua varten samalla tavalla, jolloin koagulaation lähdetermiksi saadaan

$$coag_{nuc \rightarrow nuc,0}|_{num} = \left[\frac{1}{coag_{nuc \rightarrow nuc,0}(t_0)} + \frac{\Delta t}{N_{nuc}(t_0)} \right]^{-1}, \quad (3.102)$$

johon $coag_{nuc \rightarrow nuc,0}(t_0)$ lasketaan kaavalla (3.96a).

Monodispersiivisten jakaumien intermodaalille koagulaatiolle luovuttavan moodin hiukkaspitoisuudeksi saadaan

$$N_1(t_0 + \Delta t) = N_1(t_0) \exp(-K_{p1,p2} N_2 \Delta t), \quad (3.103)$$

joten koagulaationopeus numeerista ratkaisua varten on

$$\left. \frac{dN_1}{dt} \right|_{num} = \frac{N_1(t_0)}{\Delta t} \left[\exp \left(\frac{\Delta t}{N_1(t_0)} \frac{dN_1}{dt}(t_0) \right) - 1 \right]. \quad (3.104)$$

Siitä saadaan lähdetermiksi

$$coag_{nuc \rightarrow j,0}|_{num} = \frac{N_{nuc}(t_0)}{\Delta t} \left[\exp \left(-\frac{\Delta t}{N_{nuc}(t_0)} coag_{nuc \rightarrow j,0}(t_0) \right) - 1 \right], \quad (3.105)$$

johon $coag_{nuc \rightarrow j,0}(t_0)$ lasketaan kaavoilla (3.96b) ja (3.96c). Massamääräisille lähdetermeille käytetään hiukkaspitoisuuden $N_{nuc}(t_0)$ sijasta massamomentteja $M_{nuc,i}(t_0)$.

3.4.7 Termoforeesitermi

Pakokaasulla ja ulkoilmalla voi olla satojen asteiden lämpötilaeroja. Tämä aiheuttaa lämpötilagradientteja pakokaasussa oleville hiukkasille, jolloin korkeamman lämpötilan suunnasta kaasumolekyylien törmäily hiukkaseen on taajempaa kylmemmän lämpötilan suuntaan verrattuna. Tätä ilmiötä kutsutaan termoforeesiksi, joka siirtää hiukkasia pienenevän lämpötilagradientin suuntaan. (Hinds 1999.)

Termoforeesin aiheuttama kuljetusnopeus pienille ($d_p < \lambda_{gas}$) hiukkasille (Hinds 1999) on

$$\mathbf{u}_{therm} = -\frac{0.55\nu_f}{T} \nabla T, \quad (3.106)$$

mutta nopeus ulkoilmatapauksessa on suurimmillaan luokkaa mm/s, joka on paljon vähemmän kuin tilanteen nopeuskaala (metrejä/s). Siksi oletetaan, että termoforeesilla ei ole suurta vaikutusta kyseisessä tapauksessa ja jätetään se mallintamatta. Laboratorioskaalaisessa laimentimessa kylmät pinnat aiheuttavat suurempia lämpötilagradientteja, jolloin termoforeesin merkitys voi olla suurempi. Termoforeesin lähdetermi on

$$therm_k = -\nabla \cdot (M_k \mathbf{u}_{therm}), \quad (3.107)$$

joka samaa muotoa kuin konvektiotermi, mutta hiukkasen nopeutena on termoforeesin aiheuttama kuljetusnopeus.

3.4.8 Hiukkasfaasin ja fluidin väliset kytkennät

Hiukkasfaasi ja fluidi ovat toisiinsa kytkettyjä seuraavilla tavoilla.

Massa ja liikemäärä

Hiukkasfaasin massa ja liikemäärä vaikuttaa fluidin massan- ja liikemääränsiirtoon esimerkiksi vastustamalla virtausta. Hiukkasfaasin massakonsentraatio on kuitenkin hyvin pieni verrattuna fluidin massaan, joten voidaan olettaa kyseiset vaikutukset merkityksettömiksi.

Nukleaatio

Nukleaatio poistaa fluidista rikkihappoa ja vesihöyryä, joten näiden siirtoyhtälöihin on lisättävä massamääräiset lähdetermit $-nuc_{sa}$ ja $-nuc_w$.

Kondensaatio ja evaporaatio

Kondensaatio poistaa fluidista vesihöyryä, rikkihappoa ja hiilivetyjä ja evaporaatio voi lisätä vesihöyryä fluidiin. Kyseisten kaasukomponenttien siirtoyhtälöihin on lisättävä lähdetermit

$$-\sum_j cond_{j,k}, \quad (3.108)$$

jossa summaus j :n yli merkitsee summausta kaikkien moodien yli.

Lämmönsiirto

Kaasujen nukleaatio ja kondensaatio vapauttaa lämpöä ympäröivään fluidiin sekä hiukkasfaasille. Fluidiin vapautuva lämpövirta on kuitenkin hyvin pieni (korkeintaan 3 W) verrattuna pakokaasun kuljettamaan lämpövirtaan (vähintään 20 kW), joten voidaan olettaa, että fluidin lämpötilaa ei tarvitse korjata.

Nukleatio ja kondensatio nostavat hiukkasfaasin lämpötilaa kaasunestemuuntuman vuoksi. Tämä nostaa saturaatiohöyrynpainetta hiukkasen pinnalla, joka puolestaan hidastaa rikkihapon ja veden kondensatiota. Rikkihapon saturaatiohöyrynpaine on kuitenkin niin pieni, että tämän vaikutus jää vähäiseksi. Veden kondensation tilanteessa taas ajatellaan, että hiukkanen saavuttaa kondensatotasapainon veden suhteen nopeasti, jolloin ympäröivälle fluidille jää riittävästi aikaa tasoittaa hiukkasen lämpötila fluidin lämpötilaan. Kyseisellä hiukkaskokoalueella se on nopeaa ($1 \text{ ns} - 1 \text{ } \mu\text{s}$). Näillä arvioilla voidaankin jättää hiukkasen lämpötila mallintamatta ja olettaa hiukkasen lämpötilan olevan sama kuin fluidilla.

3.4.9 Muut hiukkasiin vaikuttavat prosessit

Myös seuraavia hiukkasiin vaikuttavia prosesseja esiintyy.

Sedimentaatio

Painovoima ($m_p \mathbf{g}$) vetää hiukkasia alaspäin (sedimentaatio), mutta liikkeen aiheuttamat vastusvoimat hidastavat sitä. Paikallaan olevassa fluidissa hiukkanen saa lopulta nopeuden (Hinds 1999)

$$\mathbf{u}_s = \frac{\rho_p d_p^2 C_c}{18\mu_f} \mathbf{g}. \quad (3.109)$$

Nopeus pakokaasutapauksessa on suurimmillaan vain luokkaa $\mu\text{m/s}$, joten oletetaan sedimentaatio merkityksettömäksi ja jätetään se mallintamatta.

Depositio

Hiukkasten osuessa seinämiin ne yleensä kiinnittyvät niihin eli depositeeruvat. Tämän työn ulkoilmatapauksessa tärkein pinta on tien pinta, jolle depositio tapahtuu diffuusiolla konsentraatiogradientin ∇N (pinnalla $N = 0$) vaikutuksesta. Laimentimen tapauksessa diffuusio ja termoforeesi depositeerivat hiukkasia laimentimen sisäpinnoille.

Diffuusion aiheuttama hiukkasvuo pintaa kohti on

$$F_{diff} = \int_A D_{eff} \nabla N \cdot d\mathbf{A} \quad (3.110)$$

ja termoforeesin aiheuttama vuo

$$F_{therm} = - \int_A N \bar{\mathbf{u}}_{therm,0} \cdot d\mathbf{A}, \quad (3.111)$$

joissa \mathbf{A} on pinnan normaalivektori, joka osoittaa fluidin suuntaan.

4. ULKOILMATAPAUSTEN SIMULAATIOT JA TULOKSET

Tässä luvussa esitellään linja-auton, henkilöauton ja laivan todellisessa ulkoilmatilanteessa syntyvien hiukkaspäästöjen simulointimenetelmät sekä tarkastellaan hiukkaspäästömallin toimivuutta vertaamalla simuloituja tuloksia aiemmin suoritettuihin kenttämittauksiin ja muihin malleihin. Lisäksi tarkastellaan eri parametrien vaikutuksia tuloksiin ja tutkitaan hiukkasten muodostumisprosessia tarkemmin.

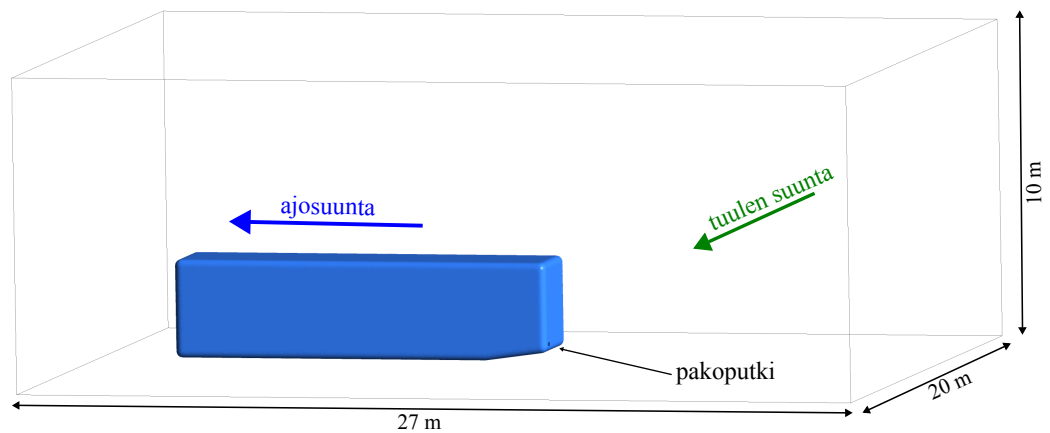
4.1 Linja-autotapaus

Simuloitu tapaus perustuu [Rönkkö et al. \(2006\)](#) tekemiin mittauksiin. Mitattu ajoneuvo oli dieselkäyttöinen linja-auto vuosimallia 2002, jonka maksimiteho on 169 kW ja maksimivääntömomentti 1100 Nm. Linja-auto kuuluu Euro III päästöluokkaan, ja pakokaasun jälkikäsittelylaitteistona on hapetuskatalysaattori, mutta ei hiukkas-suodatinta. Mittaukset suoritettiin jahtaamalla linja-autoa todellisessa ajotilanteessa ”Nuuskija”-laboratorioajoneuvolla ([Pirjola et al. 2004](#)) sekä laboratoriossa. Hiukkaspäästöjen mittalaitteina käytettiin nanohiukkasia skannaavaa liikkuvuuskokoluokittelijaa (Nano Scanning Mobility Particle Sizer, Nano-SMPS, TSI Inc., [Wang & Flagan \(1990\)](#)) ja sähköistä alipaineimpaktoria (Electrical Low Pressure Impactor, ELPI, Dekati Inc., [Keskinen et al. \(1992\)](#)), joilla mitattiin hiukkaskokoaluetta 3 nm – 10 μm . Jahtausmittaukset suoritettiin eri ajoneuvon nopeuksilla ja etäisyyksillä. Tässä työssä simuloitiin tapauksia, joissa linja-auton nopeus oli 40 km/h ja jahtausetäisyys 10 m. ([Rönkkö et al. 2006.](#))

4.1.1 Hiukkaspäästöjen simulointi

Simulointi suoritettiin ANSYS FLUENT-CFD-ohjelmistolla. Kuvan 4.1 mukainen laskenta-alue verkotettiin 1.8 miljoonaan tetraedrin muotoiseen laskentakoppiin. Laskentakoppien koko hiukkasten syntykohdassa on noin 30 mm, mutta kasvavat eksponentiaalisesti kauemmas mentäessä. Laskentaverkon tiheys todettiin riittäväksi testaamalla myös 3 miljoonan laskentakopin sisältävää verkkoa, joissa koppien koko hiukkasten syntykohdassa on alle 10 mm. Tiheämmällä verkolla tulokset eivät enää muuttuneet harvempaan verkkoon verrattuna.

Koordinaatisto valitaan niin, että linja-auto pysyy paikallaan, mutta sen ajonopeus sekä tuuli mallinnetaan käyttämällä laskenta-alueen vasemmalla sekä tuulen yläpuolisella reunalla sisäänvirtausreunaehtoja (Fluent: velocity-inlet), joille määrätään haluttu virtausnopeus. Oikealla ja tuulen alapuolisella reunalla käytetään ulosvirtauksen painereunaehtoja (Fluent: pressure-outlet), joille määrätään paineeksi ilmanpaine. Sekä linja-auton seinät että maa mallinnetaan käyttämällä seinän reunaehto (Fluent: wall), jonka läpi ei kulje virtausta, mutta matalan höyrönpaineen omaavat kaasut sekä hiukkaset voivat deposoitua niille. Pakoputken suulla käytetään massavirtausreunaehto (Fluent: mass-flow-inlet), jolle määrätään haluttu massavirta. Taivas mallinnetaan symmetriareunaehdolla (Fluent: symmetry), jonka läpi ei kulje mitään.



Kuva 4.1: Simuloitu laskenta-alue. Linja-auton pituus on 12 m, korkeus 3.37 m ja leveys 2.55 m. Pakoputken halkaisija on 13 cm.

Kun linja-auto mallinnetaan paikallaan olevana, ulkoilmassa esiintyvä tuulen aiheuttama turbulenssi on mallinnettava määräämällä turbulenssin kineettinen energia ja ominaisdissipaatio sisäänvirtausreunoille. Suurikin turbulenssitaso kuitenkin dissipoituu nopeasti häiriöttömässä virtauksessa, jonka nopeutena käytetään ajoneuvon nopeutta. Näin ollen ulkoilman aiheuttama turbulenssi aliarvioituu ajoneuvon kohdalla, joten tällä koordinaatistovalinnalla tilanne vastaa tapausta, jossa tuuli on laminaarista.

Virtauskentän mallinnus

Jotta hiukkasten muodostumis- ja laimenemisprosessit mallinnettaisiin oikein, on hiukkasten ja kaasumolekyylien koettava samanlainen laimeneminen ja jäähtyminen kuin todellisessa tilanteessa. Tämä saavutetaan vain virtauskentän oikeanlai-

sella mallintamisella, joka tässä tapauksessa pyritään varmistamaan tarkistamalla, että laimenemisprofiili vastaa mitattua profiilia. Laimenemisprofiililla tarkoitetaan laimennussuhteen (engl. dilution ratio, DR)

$$DR_i(x) = \frac{[i](x=0)}{[i](x)} \quad (4.1)$$

kasvamista etäisyyden pakoputkesta x suhteen. Se on useassa eri ajoneuvon päästömittauksessa saanut muodon

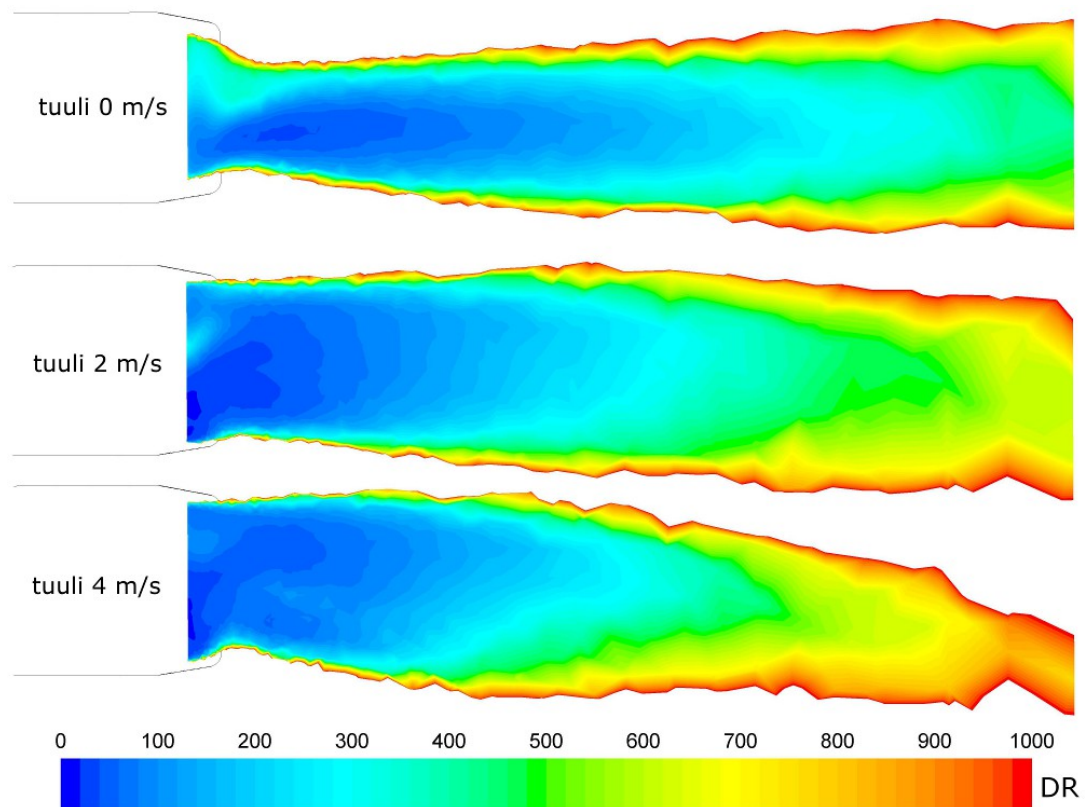
$$DR(x) = Ax^B, \quad (4.2)$$

jossa A on tapauksesta riippuva kerroin ja B eksponentti, joka saa usein arvoja väliltä 1.0 – 1.5 (Keskinen & Rönkkö 2010). Kaikki tilanteen hiukkaset ja kaasut laimenevat turbulenssin vuoksi lähes samalla nopeudella (Olin 2012), joten DR voidaan määrittää jonkin muuntumattoman komponentin, kuten nokimoodin konsentraation, avulla. Simuloitavassa mittauksessa on mitattu nokimoodin laimennussuhteet 2.4 m korkeudelta 5 m ja 10 m etäisyyksiltä (Rönkkö *et al.* 2006), ja tuloksien perusteella on $B \approx 0.5 \dots 1.3$.

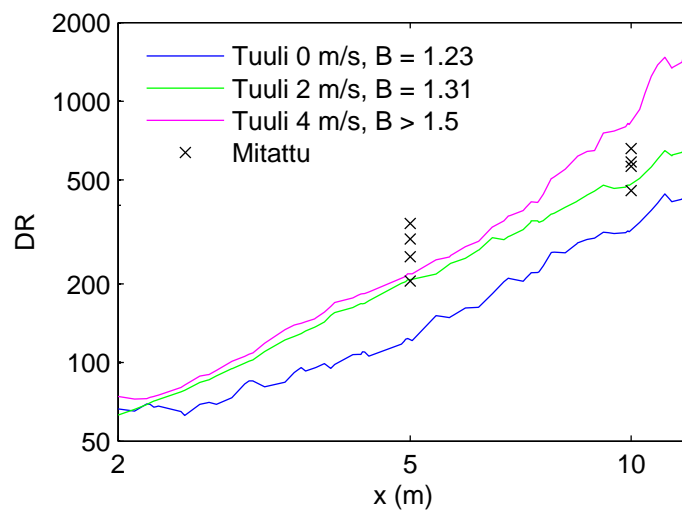
Mittauksissa tuulen nopeus ja suunta heilahtelevat mittausten edetessä. Tässä simulaatiossa testattiin kolmea eri tuulen nopeutta, joiden suunta on suoraan linja-auton kylkeä kohti. Tuulen nopeus v_{wind} korkeuden y suhteen noudattaa karkeaa tuuliprofiilia $v_{wind} \propto y^{0.143}$. Kuvasta 4.2 nähdään sivutuulen kääntävä vaikutus pakokaasupilveen ja kuvasta 4.3 sen vaikutus laimenemisprofiiliin. Tuulen nopeuksista 0 ja 2 m/s antavat parhaimman jyrkkyyden laimenemisprofiilille, mutta 0 m/s tapauksessa laimennussuhteet jäävät liian mataliksi. Simulointeihin valitaan sivutuulen nopeudeksi arvo 2 m/s, joka vastaa tyypillistä tuulennopeutta vähätuulisena päivänä.

Kuvista 4.4 ja 4.5 nähdään fluidin nopeusvektorit ylhäältä sekä linja-auton keskitasolta. Keskitasolla tarkoitetaan pystytasoa, joka leikkaa linja-auton halki pituussuunnassa. Linja-auton geometria on myös piirrettävä oikein, sillä esimerkiksi geometria, jossa auton kulmia ei ole pyöristetty, aiheuttaa suurempia pyörteitä auton yläreunalle. Tällöin hiukkasten viipymäaika kasvaa moninkertaiseksi, joten niillä on enemmän aikaa kasvaa ja simulaatio yliarvioi hiukkaskokoa. Linja-auton tarkkaa geometriaa ei ollut saatavilla, joten tässäkin on kyseessä vain arvioitu ja yksinkertaistettu geometria.

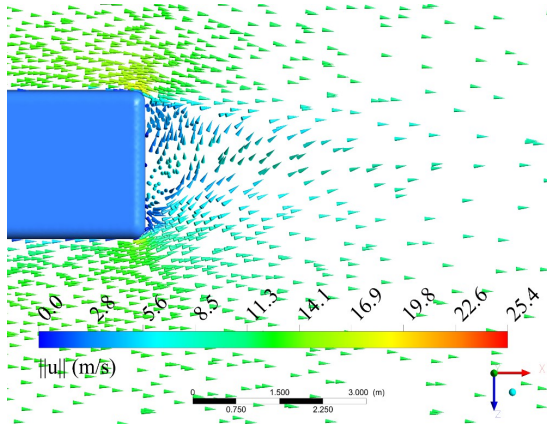
Mittaavan ajoneuvon sivusuuntaista sijaintia linja-autoon nähden ei ole tiedossa. Kuvasta 4.6 nähdään pakokaasun leviäminen ajoneuvon takaa. Mittauskohdaksi oletetaan keskitaso, koska siltä löytyvät suurimmat konsentraatiot, mutta kuvat esitetään pakoputken tasolta, jotta hiukkasten muodostumisprosessi saadaan paremmin esille. Pakoputken tasolla tarkoitetaan pystytasoa, joka halkaisee pakoputken pituussuunnassa.



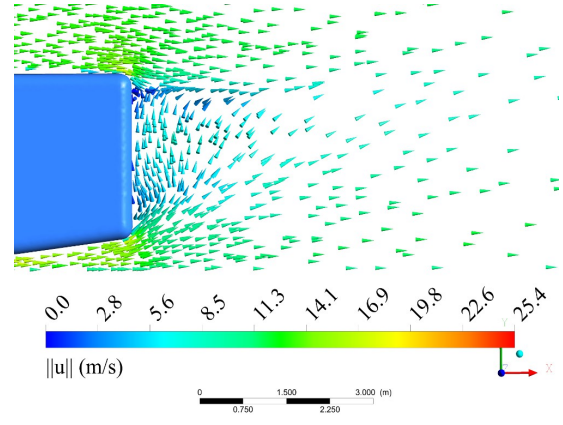
Kuva 4.2: Laimennussuhde mittauskorkeudella ylhäältä katsottuna eri sivutuulen nopeuksilla.



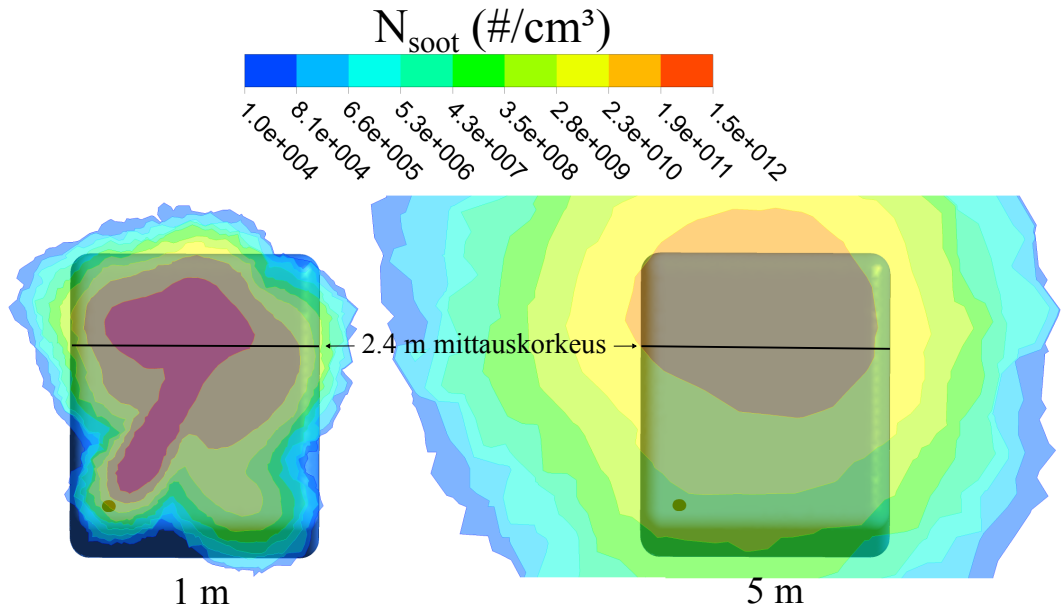
Kuva 4.3: Laimenemisprofili mittauskorkeudelta eri sivutuulen nopeuksilla sekä Rönkkö *et al.* (2006) mitaamat arvot lähteestä Keskinen & Rönkkö (2010). Logaritmiset akselit.



Kuva 4.4: Nopeusvektorit mittauskorkeudella ylhäältä katsottuna, kun tuulen nopeus on 2 m/s. Nuolet oikeassa alakulmassa ovat ohjelmiston generoimat suuntavektorit, jotka näkyvät myös joissain seuraavissakin kuvissa.

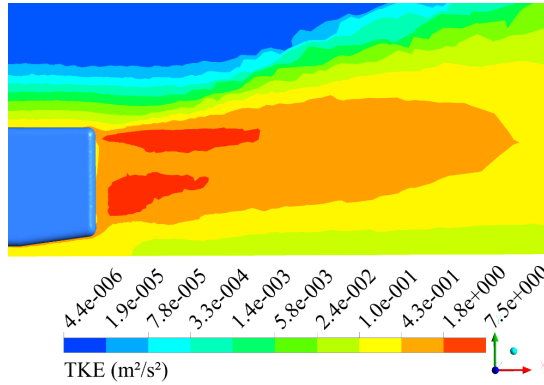


Kuva 4.5: Nopeusvektorit linja-auton keskitasolla sivusta katsottuna, kun tuulen nopeus on 2 m/s. Virtaus kulkeutuu nopeasti ajoneuvon yläreunan korkeudelle.



Kuva 4.6: N_{soot} linja-auton takaa katsottuna 1 m ja 5 m etäisyydellä. Logaritminen väriskaala. Pakokaasu kulkeutuu nopeasti linja-auton yläreunan korkeudelle sen keskitasolle.

Turbulenssi oletettavasti vaikuttaa merkittävästi hiukkasten muodostumis- ja laimenemisprosesseihin, sillä ajoneuvon aiheuttama suuri turbulenssitaso määrää laimenemis- ja jäähtymisnopeudet. Tällöin fluidin ja hiukkasten laminaariset ominaisuudet, kuten massadiffuusio, laminaarinen viskositeetti ja lämmönjohtavuus, väistyvät. Kuvasta 4.7 nähdään linja-auton generoima turbulenssi.



Kuva 4.7: Turbulenssin kineettinen energia TKE linja-auton keskitasolla sivusta katsottuna, kun tuulen nopeus on 2 m/s. Logaritminen väriskaala. TKE on samaa suuruusluokkaa kuin Wang & Zhang (2012) mittaamat arvot pakettiauton takana ja sen yläpuolella.

Simuloidut kuormapisteeet

Neljä mitattua kuormapistettä simuloitiin, ja ne on esitelty taulukossa 4.1. Ulkoilman lämpötila T_{air} ja suhteellinen kosteus RH_{air} sekä laimentumattoman pakokaasun lämpötila T_{exh} ja polttoaineen kulutus ovat lähteestä Rönkkö *et al.* (2006). Rikikidioksidin konversio CR on arvioitu Giechaskiel *et al.* (2007) mukaan olettamalla katalysaattorin lämpötilaksi T_{exh} . Tapaukset simuloitiin pienellä ja suurella CR :llä, jotka määritellään seuraavasti. Suuri CR : konversiona käytetään Giechaskiel *et al.* (2007) arvoja, jotka kuvaavat tapauksia, joissa SO_3 on kokonaan varastoitunut eli rikkihappopitoisuus on saturoitunut. Pieni CR : konversio on neljäsosa edellisestä, mikä kuvaa tilannetta, jossa SO_3 varastoituu edelleen. Polttoaineen ja öljyn rikkipitoisuudet olivat 50 ppm_m ja 8100 ppm_m, ja öljyn kulutukseksi arvioitiin $\sim 1/1000$ polttoaineen kulutuksesta. Näin efektiiviseksi rikkipitoisuudeksi saadaan 57 ppm_m. Ilmakerroin on laskettu kaavan (2.7) avulla käyttämällä Rönkkö *et al.* (2006) tekemien laboratoriomittausten hiilidioksidiarvoja ja se on $\lambda_{AFR} \approx 2$.

Nokimoodin konsentraatio laimentumattomassa pakokaasussa $N_{soot,0} \approx 10^7$ #/cm³ on saatu Rönkkö *et al.* (2006) tekemien mittausten perusteella, ja sen jakaumalle käytetään kaikissa tapauksissa arvoja $CMD = 60.9$ nm, $GSD = 1.85$ ja $D_f = 2.5$. Lähde *et al.* (2009) mittausten perusteella raskaan dieselmoottorin hiukkasissa on mukana core-moodi, kun hiukkassuodatinta ei käytetä, minkä vuoksi mallinnetaan

Taulukko 4.1: Linja-autotapauksen simuloidut ajotilanteet. Tummennettu rivi määritellään vertailutapaukseksi.

| vääntö- momentti (Nm) | teho (kW) | T_{air} (°C) | RH_{air} (%) | T_{exh} (°C) | pieni/ suuri CR (%) | pa. kulutus (l/h) | $N_{core,0}$ (#/cm ³) | $x_{C1,exh}$ (ppm _n) |
|-----------------------------|--------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 454 | 54 | 12.6 | 58 | 270 | 34/8.5 | 18.3 | $3.2 \cdot 10^7$ | 13 |
| 567 | 67.5 | 14.5 | 36 | 285 | 40/10 | 21.5 | $7.0 \cdot 10^7$ | 12 |
| 714 | 85 | 14.5 | 36 | 310 | 55/13.75 | 26.3 | $11.8 \cdot 10^7$ | 11 |
| 815 | 97 | 12.9 | 57 | 332 | 68/17 | 29.3 | $15.2 \cdot 10^7$ | 11 |

tässä tapauksessa myös core-moodi. Sen konsentraatio laimentumattomassa pako-
kaasussa $N_{core,0}$ on arvioitu moottorin kuormituksen perusteella, ja sen jakaumalle
käytetään kaikissa tapauksissa arvoja $CMD = 7$ nm ja $GSD = 1.25$. Kaikki kuor-
mapisteet simuloitiin sekä mallintamalla vain nukleaatiomoodi (merkitään jatkossa:
(*nuc*)) että mallintamalla myös core-moodi (merkitään jatkossa: (*nuc+core*)). GSD
nukleaatiomoodille pidetään vakiona, joka on mittauksiin perustuen ~ 1.4 , kun co-
re-moodia ei mallinneta. Kun core-moodi mallinnetaan, arvioidaan GSD :lle arvo
1.3.

Hiilivetyjen hiiliatomien kokonaispitoisuus $x_{C1,exh}$ saadaan lähteestä [Rönkkö et al. \(2006\)](#), mutta se sisältää myös ne hiilivedyt, jotka eivät kondensoidu hiukkasiin.
Hiilivedyn ketjun pituus on tässä 24 hiiliatomia, joten kondensoituvaa tetrakosaania
on

$$x_{hc,exh} = x_{hc,cond} \frac{x_{C1,exh}}{24}, \quad (4.3)$$

jossa $x_{hc,cond}$ on kondensoituva osuus kokonaishiilivedystä.

Intramodaalinen koagulaatio nukleaatiomoodissa on hiukkasten syntyhetkellä kyt-
ketty nukleatioon. Erillisinä prosesseina mallinnetut koagulaatiot pienentävät nukle-
aatiomoodin konsentraatiota vain noin yhden prosentin, joten jätetään ne lasken-
nan keventämiseksi mallintamatta. Pieni vaikutus johtuu siitä, että koagulaation
kytkentä nukleatioon vähentää lukumäärää jo 80 %, joten lyhyestä vaikutusajas-
ta ja nopeasta laimenemisestä johtuen ei tämän jälkeen enää tapahdu merkittävää
koagulaatiota.

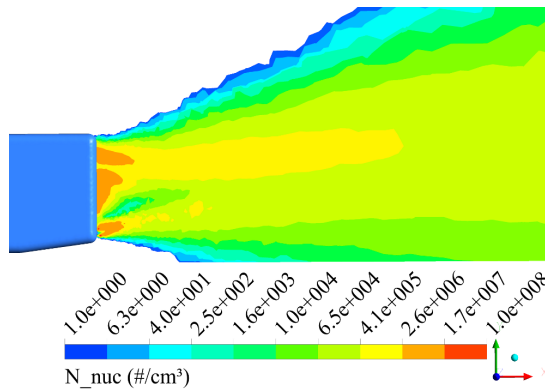
4.1.2 Tulosten tarkastelu

Taulukon 4.1 tummennettu rivi määritellään vertailutapaukseksi, jossa vääntömomentti on 567 Nm, ja kun käytetään pientä CR :ää, ja kun core-moodia ei mallinnetta. Rikkihappopitoisuus $[sa]_{exh,0}$ ja -mooliosuus $x_{sa,exh}$ laimentumattomassa pakokaasussa ovat

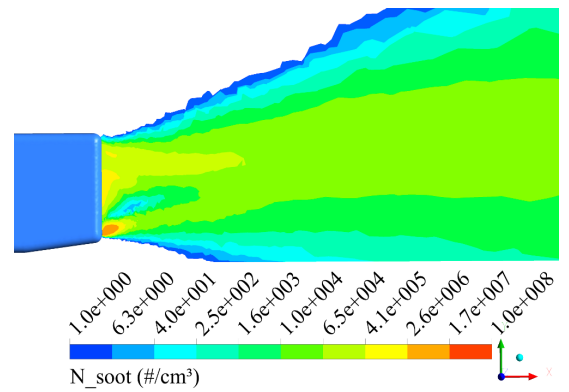
$$[sa]_{exh,0} = 1.8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$$

$$x_{sa,exh} = 0.14 \text{ ppm}_n.$$

Vertailutapauksen nukleaatiomoodin konsentraatio sivusta katsottuna pystytasolla, joka halkaisee pakoputken linja-auton pituussuunnassa, nähdään kuvasta 4.8. Nokimoodin konsentraatio sivusta nähdään kuvasta 4.9, jota käytetään DR :n laskemiseksi. Normeeraamalla konsentraatiot DR :llä, kuten mittaustulostenkin ilmoittamisessa on tehty, voidaan eri tapauksia vertailla sekä keskenään että mittaustuloksiin. Jatkossa kaikki hiukkaskonsentraatiot ovat ilmoitettu normeerattuina.

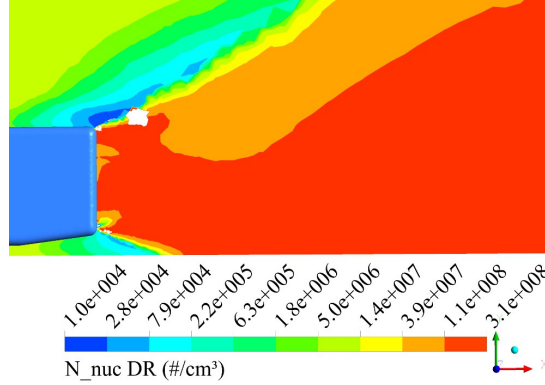


Kuva 4.8: Vertailutapauksen N_{nuc} sivusta katsottuna pakoputken tasolla. Logaritminen väriskaala.

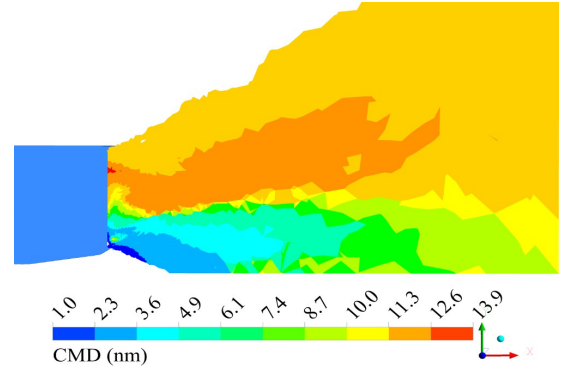


Kuva 4.9: Vertailutapauksen N_{soot} sivusta. Logaritminen väriskaala.

Kuvasta 4.10 nähdään nokimoodin laimenemisella normeerattu nukleaatiomoodin konsentraatio ja kuvasta 4.11 sen hiukkaskoko. Konsentraatio ja hiukkaskoko eivät enää muutu merkittävästi, kun pakokaasu on kulkeutunut linja-auton yläreunan kohdalle. Tällöin suurin osa nukleaatiosta ja kondensaatiosta on jo tapahtunut.

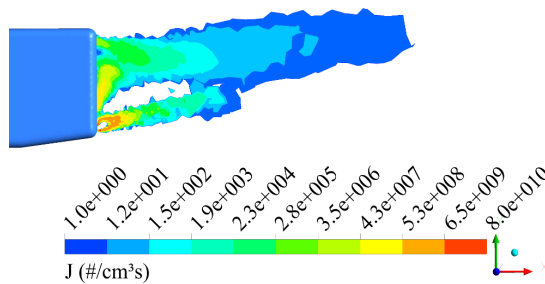


Kuva 4.10: Vertailutapausten normeerattu N_{nuc} sivusta. Logaritminen väriskaala.

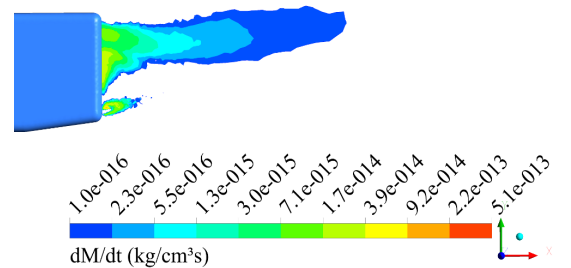


Kuva 4.11: Vertailutapausten nucleomoodin CMD sivusta.

Kuvat 4.12 ja 4.13 esittävät nukleaationopeutta ja hiukkasten kasvunopeutta, joista havaitaan sekä nukleaation että kondensaation suurimpien vaikutusten tapahtuvan hyvin pian pakokaasun vapautumisen jälkeen. Myös linja-auton takaseinän ylemmältä kohdalta näyttäisi alkavan nukleaatiota ja kondensaatiota, mutta tämä johtuu siitä, että pyörteet kuljettavat virtausta sivukautta ylöspäin, mitä ei kaksikulotteisessa nähdä.



Kuva 4.12: Vertailutapausten nukleaationopeus sivusta katsottuna pakoputken tasolla. Logaritminen väriskaala.

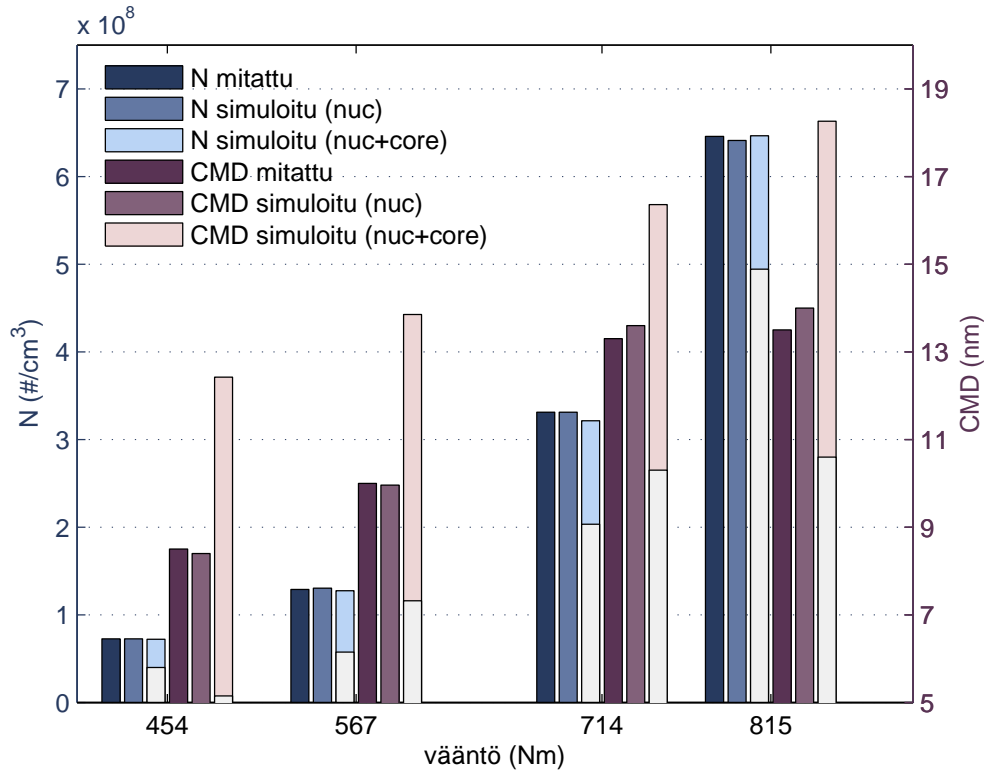


Kuva 4.13: Vertailutapausten nucleomoodin kasvunopeus sivusta. Logaritminen väriskaala.

Rönkkö *et al.* (2006) tekemissä jahtausmittauksissa hiukkaskokojakaumat mitattiin 10 m etäisyydeltä tässä simuloituja tapauksia vastaavissa tilanteissa. Jatkossa kaikki simuloidut hiukkaskokojakaumat ovat keskiarvotettu kohdasta, joka vastaa arvioitua mittauspistettä: etäisyys linja-auton takaseinästä on 9.6–10.4 m, korkeus maasta 2.2–2.6 m ja etäisyys linja-auton keskitasolta ± 0.5 m. Hiukkaskonsentraatiot ilmoitetaan lisäksi normeerattuina nokimoodin laimenemisen mukaan.

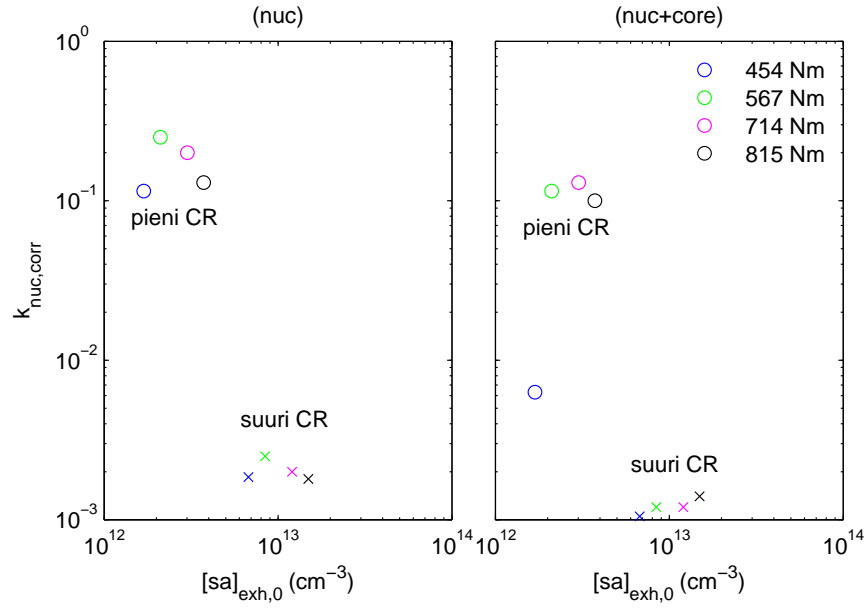
Simuloitujen tulosten sovittaminen mittaustuloksiin

Kuvasta 4.14 nähdään kuorman suuruuden vaikutus nukleaatiomoodin hiukkaskonsentraatioon ja -kokoon, jotka molemmat kasvavat kuorman kasvaessa (Rönkkö *et al.* 2006).

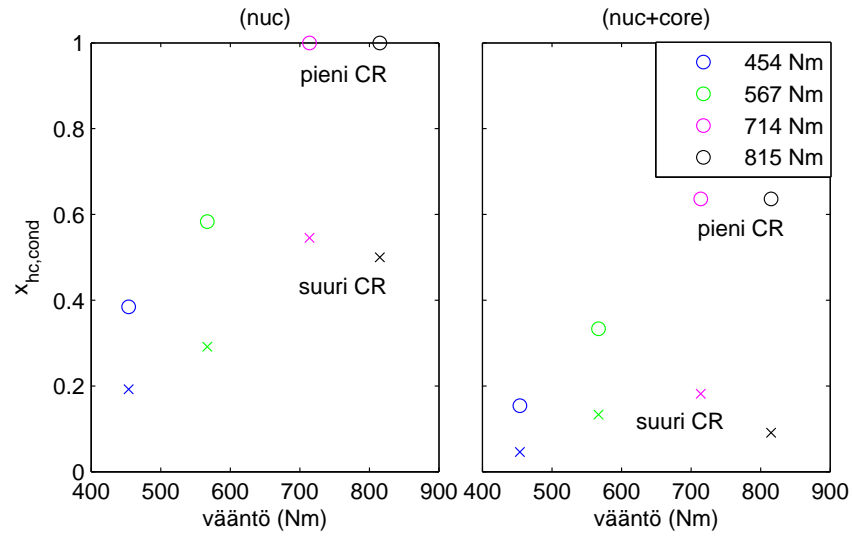


Kuva 4.14: Mitatut ja simuloidut nukleaatiomoodin kokonaiskonsentraatiot N ja hiukkaskoot CMD . Palkit, joissa myös *core*-moodi on mukana määritellään seuraavasti: vaalea palkki on haihtuvan nukleaatiomoodin arvo ja värillinen haihtumattoman.

N_{nuc} on sovitettu mittaustuloksiin säätämällä nukleaation korjauskerrointa (Kuva 4.15) ja CMD säätämällä kondensoituvan hiilivedyn osuutta (Kuva 4.16).



Kuva 4.15: Sovitettu nukleaation korjauskerroin $k_{nuc,corr}$ eri kuormapisteissä $[sa]_{exh,0}$:n funktiona. Logaritmiset akselit.



Kuva 4.16: Sovitettu kondensoituvan hiilivedyn osuus $x_{hc,cond}$ eri kuormapisteissä.

Mitattu konsentraatio saavutetaan simulaatiolla, kun käytetään joko pientä CR :ää ja suurta korjauskerrointa tai suurta CR :ää ja pientä korjauskerrointa. Nukleaationopeus kasvaa rikkihappopitoisuuden $[sa]$ kasvaessa tässä suunnilleen kaavan

$$J \propto [sa]^3 \quad (4.4)$$

mukaisesti aivan ensimmäisten hiukkasten syntyessä, mutta eksponentti kasvaa arvoon ~ 10 etäisyyden kasvaessa. Kuten odotetusti, korjauskerroin pienenee eri CR -tapausten välillä suunnilleen kaavan

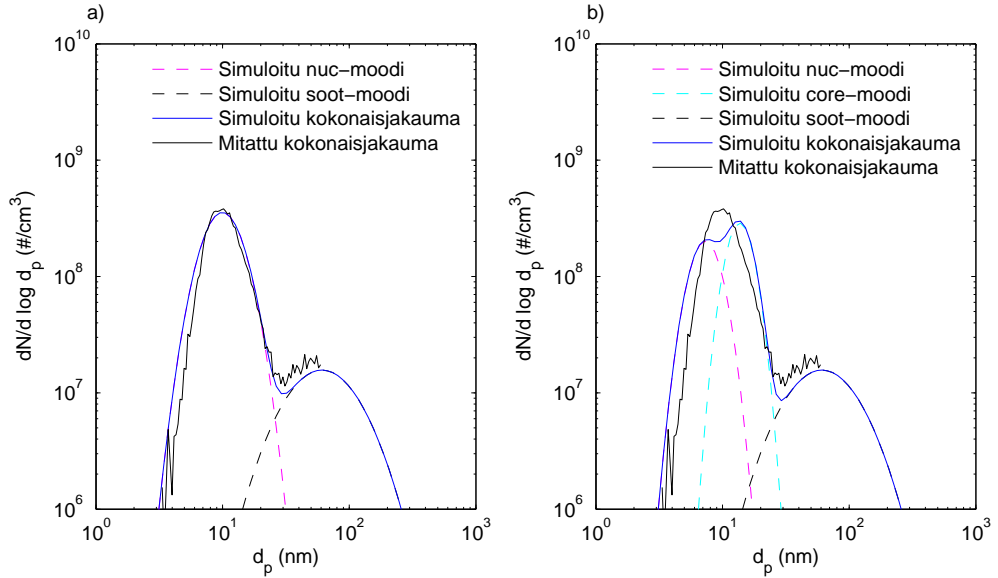
$$k_{nuc,corr} \propto [sa]_{exh,0}^{-3.1} \quad (4.5)$$

mukaisesti. Korjauskertoimen erot eri kuormapisteiden välillä eivät kuitenkaan noudata samaa trendiä, joten näissä erot voivat johtua muiden parametrien, kuten pakokaasun lämpötilan tai virtausmäärän, muuttumisesta eri kuormapisteiden välillä. Näyttäisi siltä, että T_{exh} kasvaessa eli kuorman kasvaessa, korjauskerrointa joudutaan muuttamaan aina ylöspäin kaavan (4.5) tyyppisestä trendistä. Tämä voi merkitä sitä, että käytetty nukleaatioteoria aliarvioi nopeutta korkeilla lämpötiloilla ja yliarvioi matalilla. Edellinen saattaa liittyä myös muihin kuorman muuttuessa muuttuviin suureisiin, kuten vesihöyrypitoisuuteen, joka kasvaa kuorman kasvaessa λ_{AFR} :n pienenemisen vuoksi. Kun myös core-moodi on mallinnettu, korjauskerroin on aina pienempi kuin, jos vain nukleaatiomoodi mallinnetaan, koska tällöin nukleaatiomoodin konsentraatio jää pienemmäksi.

Sovitettu kondensoituvan hiilivedyn osuus $x_{hc,cond}$ muuttuu CR :n mukaan niin, että pienellä CR :llä $x_{hc,cond}$ on suurempi kuin suurella CR :llä. Tämä johtuu siitä, että pienellä CR :llä hiukkasten rikkihappo- ja vesipitoisuudet jäävät pienemmäksi, jolloin vaaditaan enemmän hiilivetyjä, jotta saavutetaan mittaustulosten mukainen hiukkaskoko. Moottorin kuormituksen kasvaessa $x_{hc,cond}$ kasvaa, mikä on päinvastaista kuin voisi odottaa: suuremmalla kuormituksella eli korkeammalla lämpötilalla lyhytkestoisempien hiilivetyjen pitäisi kondensoitua vähemmän, jolloin $x_{hc,cond}$ vähenisi. Tämä voi johtua CR :n karkeasta arvioimisesta. Kuten odotetusti, $x_{hc,cond}$ on aina pienempi, kun myös core-moodi on mallinnettu. Tällöin kiinteä ydin kasvattaa hiukkaskokoa, joten vähemmän nesteitä vaaditaan mittaustulosten mukaisen hiukkaskoon saavuttamiseksi.

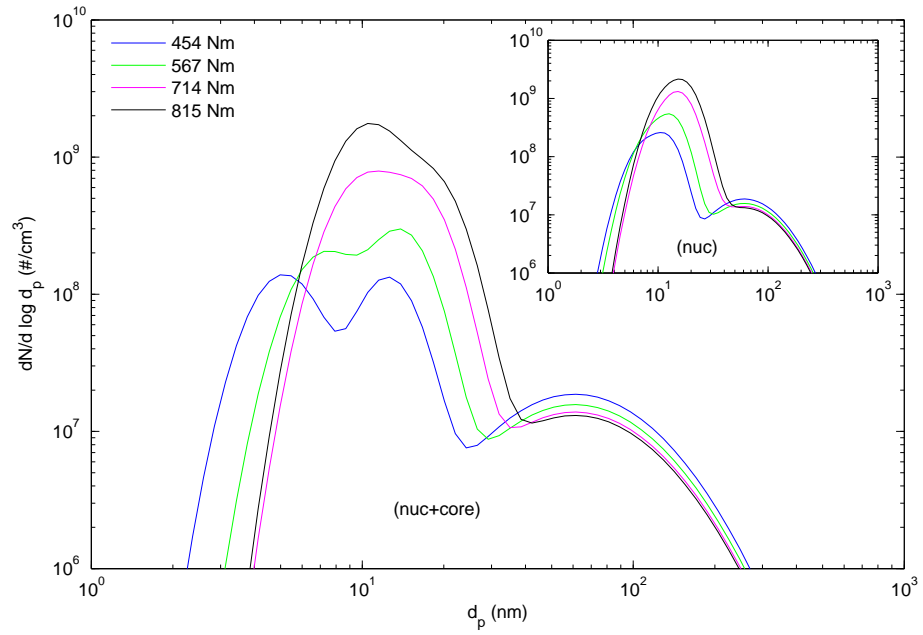
Core-hiukkasten läsnäolo

Kuvan 4.17 *a*-kuvaajasta nähdään vertailutapauksen simuloitu ja mitattu hiukkasjakauma, *b*-kuvaajasta sama core-moodin kanssa, ja kuvasta 4.18 kaikkien kuormapisteiden simuloidut jakaumat sekä core-moodilla että ilman. Kahden pienimmän kuor-



Kuva 4.17: 567 Nm:n kuormapisteen hiukkasjakauma *a*) (*nuc*) ja *b*) (*nuc+core*) -simulaatioissa sekä mittauksissa. Logaritmiset akselit.

mituksen tapauksessa nähdään, että nukleaatio- ja core-moodit ovat selvästi erillään toisistaan, jolloin (*nuc+core*)-simulointien kokonaisjakaumat eivät sovi mittaustuloksiin. Saattaa olla, että näissä tapauksissa core-moodia ei syntynyt tai arvioidut $N_{core,0}$ tai d_c olivat liian suuria. Kahden suurimman kuormituksen tapauksessa saadaan lähes samanmuotoiset tulokset riippumatta siitä, mallinnetaanko core-moodi vai ei. Tämä johtuu siitä, että nukleaatiomoodin konsentraatio on niin suuri, että se peittää osin core-moodin näkyvistä.



Kuva 4.18: Simuloidut hiukkasten kokonaisjakaumat eri kuormapisteillä sekä core-moodilla että ilman 10 m etäisyydellä. Logaritmiset akselit.

Ulkoilman lämpötilan muuttaminen

Ulkoilman lämpötilan T_{air} vaikutusta tutkittiin simuloimalla myös tapaus, joka poikkeaa vertailutapauksesta 3.2 °C matalammalla ulkolämpötilalla ja 35 % suuremmalla absoluuttisella kosteudella (Taulukko 4.2). Näinkin pieni lämpötilaero nostaa hiuk-

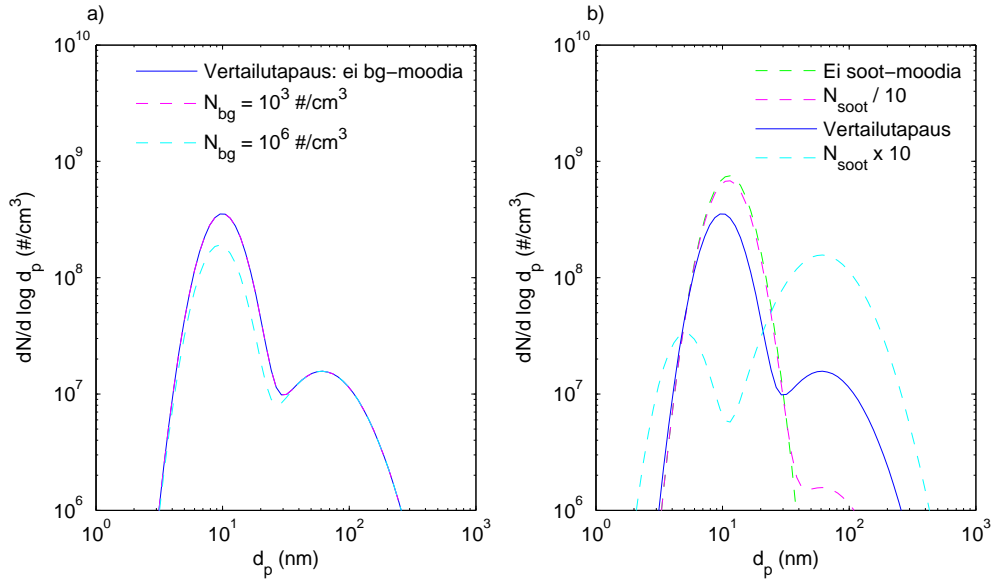
Taulukko 4.2: Matalamman lämpötilan tapauksessa muuttuvat arvot.

| T_{air} (°C) | RH_{air} (%) | $p_{w,air}$ (Pa) | mitattu N_{nuc} (#/cm ³) | simuloitu N_{nuc} (#/cm ³) | mitattu CMD (nm) | simuloitu CMD (nm) | $k_{nuc,corr}$ | $x_{hc,cond}$ |
|-------------------|-------------------|---------------------|--|--|--------------------------|----------------------------|----------------|---------------|
| 14.5 | 36 | 597 | 1.29·10⁸ | 1.30·10⁸ | 10 | 10 | 0.25 | 0.58 |
| 11.3 | 60 | 809 | 4.17·10 ⁸ | 3.96·10 ⁸ | 13 | 13.7 | 0.3 | 0.83 |

kaskonsentraation yli kolminkertaiseksi, vaikka nukleaation korjauskerrointa ei ole juuri muutettu. Kondensoituvan hiilivedyn määrä matalammalla lämpötilalla on suurempi kuin korkeammalla, mikä on odotettu suunta, toisin kuin kuvasta 4.16 havaittiin. Tässä tapauksessa nukleaationopeuden kasvu voi johtua osin myös korkeammista suhteellisesta ja absoluuttisesta kosteudesta matalamman lämpötilan lisäksi.

Tausta-aerosolin vaikutus

Kuvan 4.19 *a*-kuvaajasta nähdään tausta-aerosolin kondensoiva vaikutus. Mittauksissa olleen taustamoodin konsentraatioksi arvioitiin $10^3 \text{ \#}/\text{cm}^3$ Häkkinen *et al.* (2012) metsämittausten perusteella. Myös korkeampaa konsentraatiota ($10^6 \text{ \#}/\text{cm}^3$) testattiin, joka approksimoi erittäin ruuhkaisen liikenteen taustakonsentraatiota.



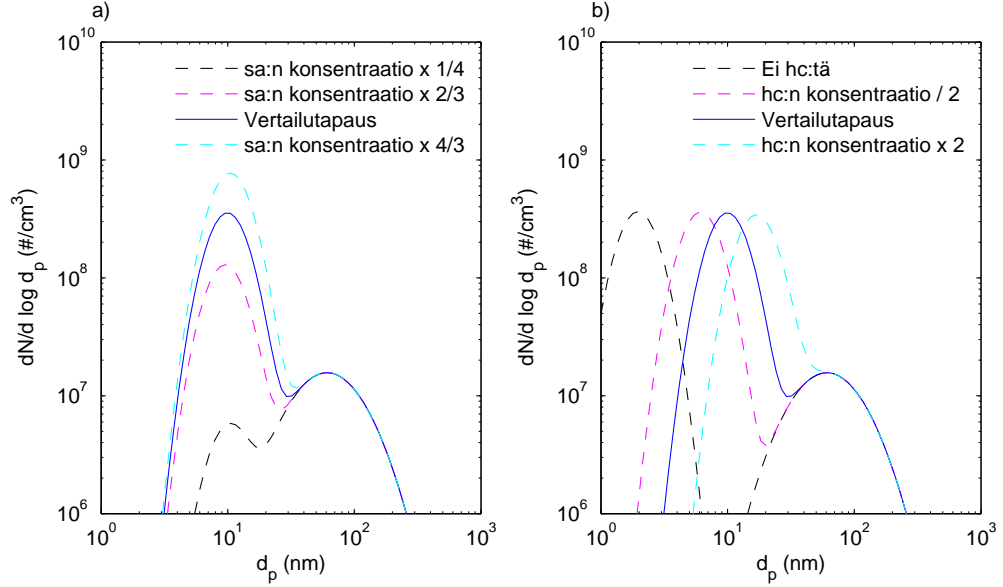
Kuva 4.19: *a)* Hiukkasjakaumat eri bg-moodin konsentraatioilla. Logaritmiset akselit. Korkeammalla taustakonsentraatiolla nukleaatiomoodin konsentraatio ja hiukkaskoko ovat pienempiä kaasujen taustamoodille kondensoitumisen vuoksi. Koska matalamman taustakonsentraation ja tapauksen, jossa ei ole lainkaan taustamoodia, välillä ei nähdä eroa, vertailutapauksena ei laskennan keventämisen vuoksi mallineta taustamoodia lainkaan. *b)* Hiukkasjakaumat eri soot moodin konsentraatioilla. Logaritmiset akselit. Pienentämällä nokimoodin konsentraatiota nukleaatiomoodin konsentraatio ja CMD kasvavat, ja päinvastoin. Tämä johtuu siitä, että nokimoodi kuluttaa osan kondensoituvista kaasuista kondensoimalla niitä itseensä, jolloin nukleationopeus laskee ja nukleaatiomoodin hiukkasille jää vähemmän kondensoituvia kaasuja.

4.1.3 Eri parametrien keinotekoinen muuttaminen

Eri parametrien vaikutusta hiukkaskokojakaumaan voidaan selvittää keinotekoisilla simulointitesteillä. Seuraavissa testeissä sovitettavien suureiden ($k_{nuc,corr}$ ja $x_{hc,cond}$) arvoja ei ole muutettu vertailutapauksen vastaavista arvoista, ja niissä core-moodia ei mallineta ja käytetään pientä CR :ää.

Nokimoodin konsentraatiota voidaan käytännössä vähentää hiukkassuodattimella ja tämän muutoksen vaikutus nähdään kuvan 4.19 *b*-kuvaajassa. Pakokaasun rikkipitoisuuden väheneminen voidaan käytännössä saada aikaan pienentämällä poltto- tai voiteluaineen rikkipitoisuutta, vähentämällä voiteluaineen kulutusta tai

pienentämällä SO_3 :n konversiota käyttämällä erilaista pakokaasun jälkikäsittelytekniikkaa. Pakokaasun hiilivetytypitoisuutta voidaan käytännössä vähentää katalysaattoreilla. Rikkihappopitoisuuden vaikutus hiukkasjakaumaan nähdään kuvan 4.20 a-kuvaajasta ja hiilivetytypitoisuuden vaikutus b-kuvaajasta.



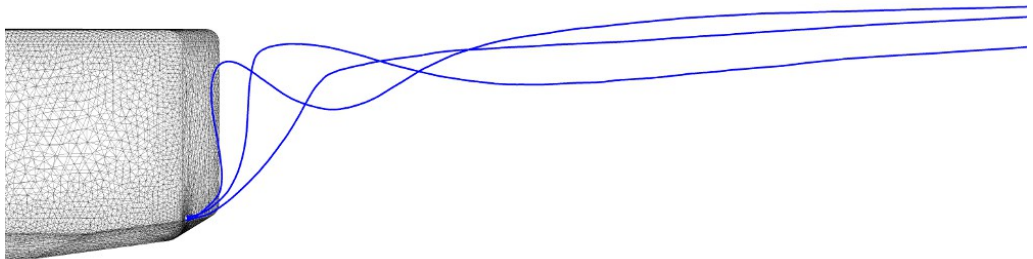
Kuva 4.20: a) Rikkihappopitoisuuden muuttaminen. Logaritmiset akselit. Vain kolmasosan muutos rikkihappopitoisuuteen muuttaa nukleaatiomoodin konsentraatiota yli kaksinkertaisesti, suuntaan tai toiseen. Tämä johtuu nukleationopeuden jyrkkyydestä rikkihapon konsentraatiolle. Jos rikkihappoa on vähemmän kuin neljäsosa vertailutapaukseen nähden, nukleaatiomoodin konsentraatio on niin pieni, että sitä ei enää voi selvästi erottaa mitatusta hiukkasjakaumasta. Kyseinen tilanne olisi silloin, kun esimerkiksi CR olisi 10 % ja FSC 7 ppm_m tai kun CR olisi 2.5 % ja FSC 50 ppm_m. Näistä ensimmäinen tilanne vastaa tapausta, jossa käytetään vähärikkistä polttoainetta sekä hapetuskatalysaattoria, ja jälkimmäinen tapausta, jossa käytetään runsasrikkistä polttoainetta, mutta ei hapetuskatalysaattoria. Kyseinen tulos vastaa mittaustuloksia, joissa vähärikkisen polttoaineen käyttö tai hapetuskatalysaattorin käyttämättä jättäminen tuottavat hiukkasjakauman, josta nukleaatiomoodia ei havaita (Vogt et al. 2003). b) Hiilivetytypitoisuuden muuttaminen. Logaritmiset akselit. Nukleaatiomoodin konsentraatio ei muutu hiilivetytypitoisuuden muuttuessa, koska ne eivät vaikuta nukleatioon. CMD pienenee hiilivetyjen vähentyessä, koska tällöin kondensoituvaa kaasua on vähemmän. Mustalla käyrällä nähdään tapaus, jossa hiukkaset eivät sisällä lainkaan hiilivetyjä, jolloin CMD jää vain 2 nanometriin.

Nukleaatiomoodin CMD kasvaa hieman, kun pakokaasun rikkihappopitoisuutta kasvatetaan kolmasosalla. Konsentraation ja hiukkaskoon kasvu aiheuttaa hiukkasfaasin kokonaismassan kasvamisen kertoimella ~ 2.5 . Hiukkasmassa kasvaa siis paljon enemmän kuin kondensoituvien kaasujen massa. Tämä johtuu hiukkasten kasvamisesta kondensaatiolla nopeammin korkeampien kaasupitoisuuksien vuoksi, joten se saavuttaa suuremman koon samassa ajassa. Nukleaatiomoodin loppukoko

kuitenkin pienenisi pakokaasun rikkihappopitoisuuden kasvattamisella, jos kondensoituvien kaasujen pitoisuudet rajoittaisivat kasvua. Tässä kuitenkin hiukkasten lyhyt viipymäaika, mutta nopea laimeneminen, rajoittavat kasvua, sillä esimerkiksi vertailutapauksessa vasta 46 % rikkihaposta on siirtynyt hiukkasfaasiin 10 m mitausetäisyydellä. Jos tilanteessa viipymäaika olisi riittävän pitkä ja laimeneminen hitaampaa, kaasujen pitoisuudet rajoittaisivat kasvua.

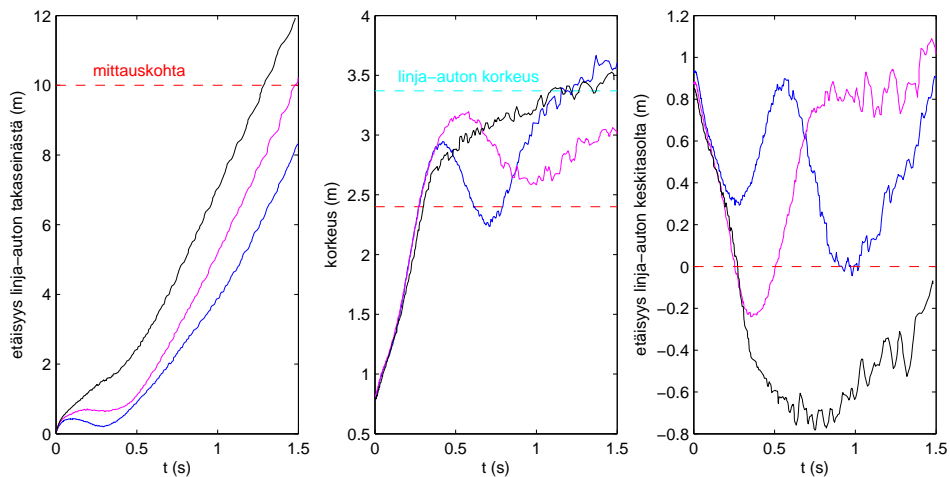
4.1.4 Hiukkasten muodostumisprosessi

Haihtuvan nukleaatiomoodin hiukkasten synty- ja kasvuprosessia seurattiin valitsemalla vertailutapauksesta kolme eri pakoputken suulta lähtevää virtaviivaa. Fluenzilla on mahdollista laskea hiukkasten kulkureitit Euler-Lagrange-tyyppisesti, jolloin yhden hiukkaspaketin kulkureittiä seurataan ottamalla huomioon sen hiukkasiin vaikuttavat voimat. Tässä työssä hiukkaset ovat pieniä ja oletetaan niiden kulkevan fluidin mukana, jolloin virtaviivat vastaavat hiukkaspakettien kulkureittejä. Korkea turbulentsisuus kuitenkin aiheuttaisi satunnaisliikkeitä kulkureiteille, mutta tässä on seurattu vain aikakeskiarvotettuja kulkureittejä. Valitut reitit nähdään kuvasta 4.21 ja koordinaatit ajan funktiona kuvasta 4.22, joista havaitaan, että eri reittiäkin kulkevat hiukkaset lopulta päätyvät suunnilleen linja-auton yläreunan korkeudelle. Tässä ei suoritettu Lagrange-tyyppistä simulaatiota yksittäisille hiukkaspaketeille, jotka kulkevat kyseisiä ratoja pitkin, vaan tutkittiin kyseisillä virtaviivoilla sijaitsevien laskentakoppien arvoja ajan, joka vaaditaan kaasun saapumiselle kyseiseen koppiin, funktiona.



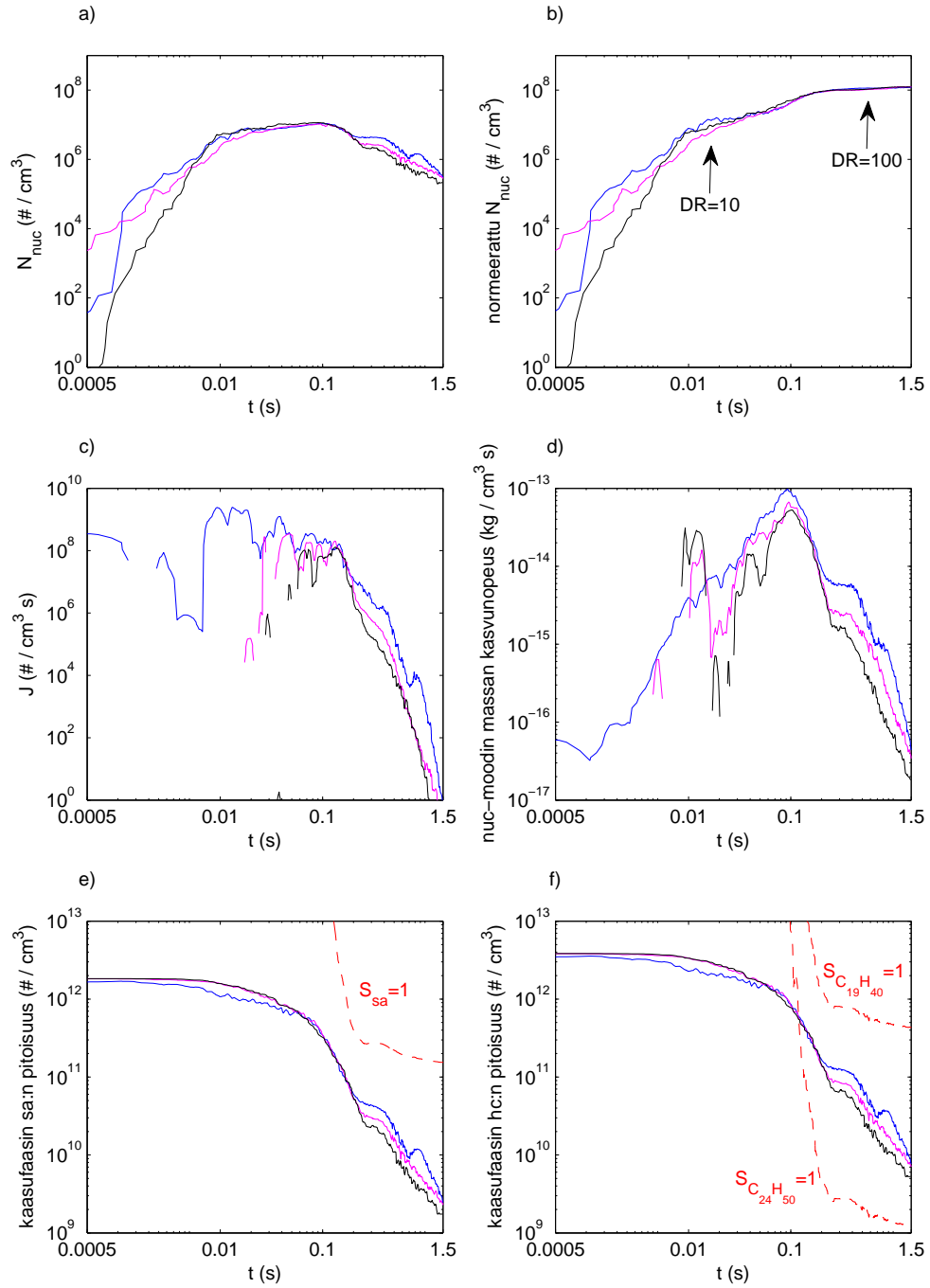
Kuva 4.21: Kolme tarkasteltavaa hiukkasten kulkureittiä.

Kuvasta 4.23 nähdään, että pääosa nukleaatiosta ja kondensaatiosta tapahtuu ennen ajanhetkeä 0.1–0.2 s. Tällöin hiukkaspaketti on kulkeutunut noin 0.3–1.2 m etäisyydelle ja noin 1.2–1.8 m korkeudelle kulkureitistä riippuen. Kuvaajista *a–c* nähdään, että nukleaatio käynnistyy hyvin nopeasti, mutta jo 0.2 s kuluttua nukleaationopeus alkaa hiipua nopeasti voimakkaan laimenemisen vuoksi. 90 % nukleaatiomoodin hiukkasista on syntynyt ennen kuin DR ylittää arvon 100–200, mutta suurimmat nukleaationopeudet havaitaan jo, kun $DR \approx 10$.



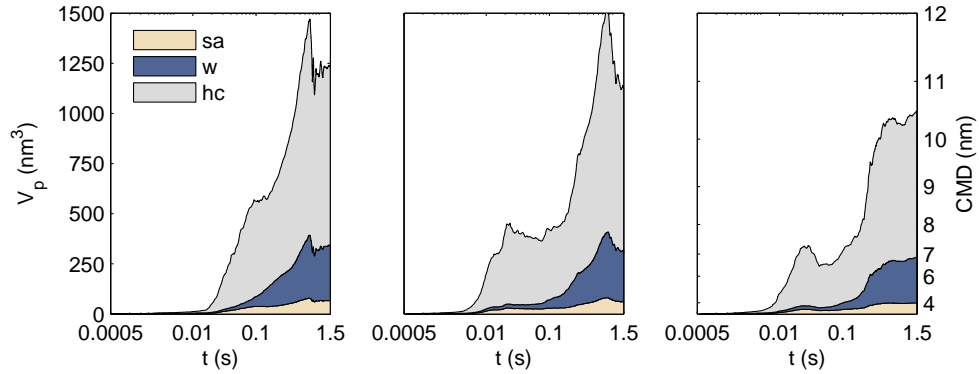
Kuva 4.22: Koordinaatit kolmella eri kulkureitillä (eri väreillä).

Kuvaajan 4.23 *d* mukaan hiukkasten kasvunopeus on suurimmillaan ajanhetkellä 0.1 s, jonka jälkeen se hidastuu nopeasti. Kuvaajista *e* ja *f* nähdään, että noin 0.1 s ajanhetkellä kaasufaasissa olevienn *sa*:n ja *hc*:n pitoisuudet laskevat nopeasti nukleaation ja kondensaation vuoksi. Binäärisen rikkihappo-vesiliuoksen vuoksi rikkihappo voi kondensoitua, vaikka sen pitoisuus laskisi hieman tasapainopitoisuuden ($S_{sa} = 1$) alapuolelle pienentyneen aktiivisuuden vuoksi. Vertailun vuoksi myös kahden erikokoisen *n*-alkaanin tasapainopitoisuudet ovat esitetty kuvaajassa *f*. Siitä nähdään, että aivan alkuvaiheessa *hc* kondensoituu (mallissa *hc*:n saturaatiohöyrinpaine on nolla, jolloin se on aina saturaatiossa), vaikka sen saturaatiopitoisuus on vielä sen pitoisuuden yläpuolella. Tarkempi tulos voitaisiin saada aikaiseksi jakamalla kokonaishiilivety eri höyrinpaineluokkiin, jolloin mahdollisesti sovitettavasta kertoimesta $x_{hc,cond}$ voitaisiin päästä eroon. Rikkihappo sen sijaan kondensoituu vieläkin alemmilla konsentraatioilla, koska käytetty linssifaasimalli olettaa, että kondensaatiota tapahtuu koko hiukkasen pinnalle, mutta evaporaatiota vain kyseisen faasin omaavalta pinnalta.



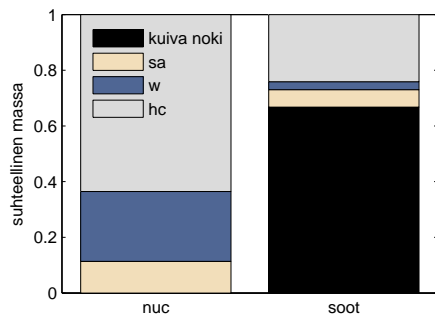
Kuva 4.23: a) Nukleaatiomoodin konsentraatio N_{nuc} , b) DR:llä normeerattu N_{nuc} , c) nukleationopeus J , d) nukleaatiomoodin kokonaismassan kasvunopeus, e) kaasufaasissa olevan sa:n pitoisuus ja f) kaasufaasissa olevan hc:n pitoisuus eri kulkureiteillä. Logaritmiset akselit.

Kuva 4.24 kuvaa hiukkasten tilavuuden ja halkaisijan kasvua sekä niiden kompositiion muuttumista eri kulkureiteillä. Sekä edellisten kuvien että (Rönkkö *et al.* 2006) mittausten perusteella nukleaatiomoodin lukumäärä ja hiukkaskoko eivät muutu mittauspisteiden välillä, joiden etäisyydet linja-auton takaseinästä ovat 5 m ja 10 m.

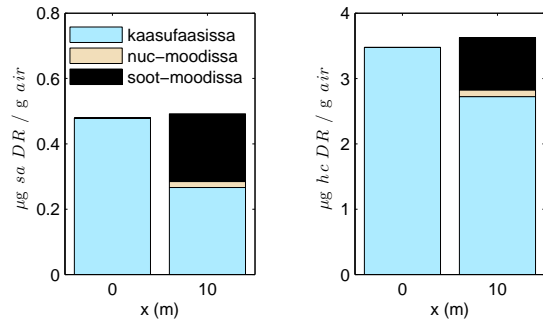


Kuva 4.24: Nukleaatiomoodin hiukkasten keskimääräinen tilavuus V_p ja CMD kulkuajan funktiona eri kulkureiteillä nestekomponentteihin jaoteltuina. Logaritmiset aika-akselit. Kompositio ei juuri muutu hiukkasen kasvaessa. Hiukkaset saavuttavat lopullisen kokonsa ~ 1 s ajassa, jolloin ne ovat ~ 5 m etäisyydellä.

Kuvasta 4.25 nähdään nukleaatiomoodin ja nokimoodin hiukkasten kompositio 10 m mittauskohdassa. Nokimoodissa olisi enemmän vettä suhteessa rikkihapon määrään, kuten nukleaatiomoodissa, jos veden kondensaatiotasapaino tarkistettaisiin myös sille.



Kuva 4.25: Nukleaatio- ja nokimoodin kompositiot 10 m mittauskohdassa.



Kuva 4.26: Rikkihapon ja hiilivedyjen normeeratut määrät eri faaseissa laimentumattomassa pakokaasussa ($x = 0$ m) ja mittauskohdassa ($x = 10$ m) vertailutapauksessa.

Kuvasta 4.26 nähdään, että rikkihaposta ja hiilivedyistä suurin osa jää vielä kaasufaasiin 10 m etäisyydellä. Rikkihappo ei juuri kondensoidu tätä etäämmällä, koska

sen pitoisuus putoaa nopeammin kuin sen saturaatiopitoisuus (Kuva 4.23 e). Sen sijaan pitkäketjuisimmat hiilivedyt voivat vielä kondensoitua hitaasti, koska hiilivety-pitoisuus on vielä niiden saturaatiopitoisuutta suurempi. Hiukkasfaasiin siirtyneestä rikkihaposta 92 % ja hiilivedyistä 89 % on mittauskohdassa nokimoodissa, joten nokimoodi on paljon tehokkaampi kaasunielu kuin nukleatiomoodi.

4.2 Henkilöautotapaus

Simuloitu tapaus perustuu dieselkäyttöisen henkilöauton pakokaasupäästöjen moottoritiemittauksiin ajoneuvon mukana kulkevan mittalaitteiston avulla, jonka parametrit ovat esitelty lähteissä [Von Löwis \(2006\)](#); [Uhrner et al. \(2007, 2011\)](#); [Wehner et al. \(2009\)](#). Mitattu henkilöauto oli farmarimallinen vuosimallia 2003, jonka maksimiteho on 74 kW. Henkilöauto kuuluu Euro 3 päästöluokkaan, ja pakokaasun jälkikäsittelylaitteistona on hapetuskatalysaattori, mutta ei hiukkassuodatinta. Hiukkaspäästöjen mittalaitteena käytettiin skannaavaa liikkuvuuskokoluokittelijaa (Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS, TSI Inc., [Wang & Flagan \(1990\)](#)), jolla mitattiin hiukkaskokoaluetta 7–400 nm.

Mittauksista valittiin simuloitavaksi tapaus, jossa ajoneuvolla ajettiin nopeudella 148 km/h, 4-vaihteella, kierrosluvun ollessa 4000 rpm, noin 15 minuutin ajan. Kyseisen mittaus toistettiin kahteen kertaan, joista ensimmäisessä aerosolinäytteenoton etäisyys pakoputkesta oli 90 cm ja toisessa 42 cm. Kyseisen tapauksen hiukkasmuodostusta ovat simuloineet myös [Wang & Zhang \(2012\)](#) ja [Uhrner et al. \(2007, 2011\)](#), joiden malleja ja tuloksia vertaillaan tämän työn malliin ja tuloksiin.

4.2.1 Hiukkaspäästöjen simulointi

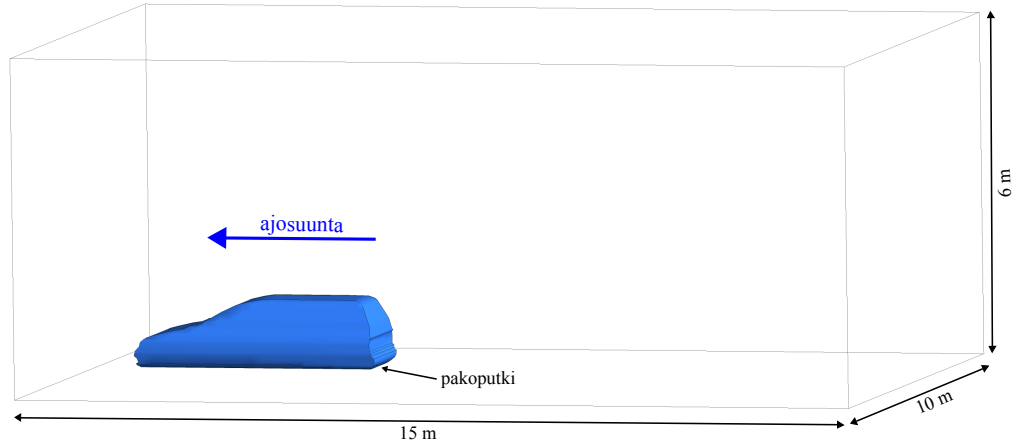
Simulointi suoritettiin samoin kuin linja-autotapauksellekin. Laskenta-alueena oli kuvan 4.27 mukainen geometria, joka verkotettiin ~ 1.5 miljoonaan laskentakoppiin. Laskenta-alueen seinillä käytettiin samantyyppisiä reunaehtoja kuin linja-autotapauksessa, mutta ilman sivutuulta.

Simuloitu ajotilanne

Simuloidun tapauksen lähtöarvot ovat taulukossa 4.3, joiden arvot ovat saatu lähteistä [Von Löwis \(2006\)](#); [Uhrner et al. \(2007\)](#), CR :ää ja hc :n päästöjä lukuun ottamatta.

Taulukko 4.3: Henkilöautotapauksen simuloitu ajotilanne.

| nopeus (km/h) | kierrosluku (rpm) | T_{air} (°C) | RH_{air} (%) | T_{exh} (°C) | λ_{AFR} | CR (%) | $N_{soot,0}$ (#/cm ³) | hc :n päästökerroin (mg/km) |
|------------------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| 148 | 4000 | 12.0 | 80 | 300 | 2.0 | 50 | $6.0 \cdot 10^7$ | 97 |



Kuva 4.27: Simuloitu laskenta-alue. Henkilöauton pituus on ~ 4.3 m, korkeus ~ 1.4 m ja leveys ~ 1.7 m. Pakoputken halkaisija on 5.2 cm.

CR on arvioitu olettaen, että rikkihappopitoisuus on saturoitunut [Giechaskiel et al. \(2007\)](#) mukaiseen arvoon, sillä 15 minuutin mittausjakson aikana ei havaittu suurta muutosta nukleaatiomoodin lukumäärässä ja hiukkaskoossa. Tapauksen rikkihappopitoisuus laimentumattomassa pakokaasussa on tällöin

$$[sa]_{exh,0} = 1.9 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$$

$$x_{sa,exh} = 0.14 \text{ ppm}_n.$$

Hiilivety päästöjen määrä on sovitettu mittausten mukaisen hiukkaskoon saavuttamiseksi. Core-moodia ei tässä tapauksessa mallinnettu. Sekä intramodaalinen että intermodaalinen koagulaatio mallinnettiin.

4.2.2 Tulosten ja mallien vertailu

Seuraavissa kappaleissa vertaillaan eri mallien ominaisuuksia ja niiden ennustamia tuloksia keskenään sekä mittaustuloksiin.

Erot mallien lähtöparametreissa

Taulukkoon 4.4 on koottu eri mallien eroavaisuuksia lähtöparametreissa ja tuloksissa sekä mitatut tulokset. [Uhrner et al. \(2007, 2011\)](#) ovat simuloineet hiukkasjakaumaa Fluent 6.0:aan kytkettävällä kaupallisella lisäosalla FPM:llä (Fine Particle Model, Particle Dynamics GmbH, [Whitby et al. \(2005\)](#)), joka mallintaa kokojakaumaa modaalisesti kuten tämän työn mallikin. Molemmissa malleissa hiukkasjakaumien leveydet ovat kiinnitetty, jolloin vain kaksi momenttia yhtä jakaumaa kohti mallinnetaan. [Wang & Zhang \(2012\)](#) ovat käyttäneet Fluentissa CTAG-mallia (Comprehen-

Taulukko 4.4: Eri mallien ominaisuuksia ja tuloksia.

| | tämän työn malli | FPM (Uhrner et al. 2007, 2011) | CTAG (Wang & Zhang 2012) | mittaukset (Von Löwis 2006) |
|---|--------------------------------|-----------------------------------|---|--|
| aerosolijakauman mallinnus | MAD: 2 momenttia | MAD: 2 momenttia | sektionaalinen: 22 hiukkaskokoaluetta | - |
| turbulenssimalli | SST $k-\omega$ | Standard $k-\epsilon$ | RNG $k-\epsilon$ | - |
| aikariippuvuus | ei | ei | kyllä | - |
| $sa-w$ ja hc -faasien vuorovaikutus | linssifaasimalli | ei | ei ? | - |
| vesitasapaino | tarkistetaan ja korjataan | ei ? | ei ? | - |
| kondensaation pinta-ala | $\pi(d_p + d_g)^2$ | πd_p^2 | πd_p^2 | - |
| turbulentti sekoittuminen | kaasut ja hiukkaset | kaasut | - | - |
| hc -seoksen käsittely | $C_{24}H_{50}$, $p^\circ = 0$ | $p^\circ = 10^{-10}$ Pa | 4 komponenttia, $p^\circ(25^\circ C) = 10^{-8} \dots 10^{-2}$ Pa | - |
| hc :n päästökerroin (mg/km) | sovitettava: 97 | 24 | 240 | - |
| T_{air} | 12.0 °C | 26.9 °C | - | 10.7–13.3 |
| RH_{air} | 80 % | 65 % | - | 76–84 % |
| $k_{nuc,corr}$ | sovitettava: 2.4 | 1 ? | 1 ? | - |
| CR, kun $FSC = 10$ ppm _m | 50 % ^a | 88 % | sovitettava: 103 % | - |
| N_{nuc} (10 ⁷ #/cm ³) 42/90cm | 5.08/2.82 | 1.5/0.9 | 1.68/0.47 ^b | 5/2 ^c 1.74/0.53 ^b |
| CMD_{nuc} (nm) 42/90cm | 8.9/9.6 | ~ 10/11 | 7/alle 5 ^d | 6/11 ^c |
| T (°C) 42/90cm | 73.6/23.9 | ~ 60/40 | - | 78/51 |
| N_{soot} (10 ⁷ #/cm ³) 42/90cm | 1.56/0.33 | 1.0/0.5 | - | 1/0.5 ^c |

^a (Giechaskiel et al. 2007)^b 7–400 nm kokovälillä olevien hiukkasten lukumäärä^c Jakauman logaritmi-normaalista soviteesta (Uhrner et al. 2007)^d Jakauman huippukoko

sive Turbulent Aerosol Dynamics and Gas Chemistry), jossa kokojakauma jaetaan sektionaalisesti eri kokoväleihin. Sektionaalinen malli voi tuottaa paremman tuloksen kuin modaaliset mallit, jos mallinnettava jakauma ei ole logaritmi-normaalia muotoa, mutta modaaliset mallit ovat laskennallisesti kevyempiä.

Kaikissa kolmessa mallissa oli käytössä eri turbulenssimallit, mutta kaikki mallintavat turbulenssia isotrooppisesti kahden yhtälön avulla. Ainoastaan Wang & Zhang (2012) käyttämä malli otti huomioon aikariippuvuuden, ja siinä eri ajanhetkillä saadut hiukkaskokojakaumat aikakeskiarvoitettiin.

Tässä työssä rikkihappo-vesifaasi ja hiilivetyfaasit eivät liukene keskenään, mutta muodostavat linssin, joka vaikuttaa kondensaationopeuteen. Uhrner *et al.* (2007) mallissakaan faasit eivät liukene keskenään, mutta niiden vaikutus kondensaatioon on erilainen. Wang & Zhang (2012) mallissa faasit eivät luultavasti liukene, koska sitä ei ole mainittu. Linssifaasimallin käyttö kondensaatioissa ennustaa samoilla lähtöparametreilla suuremmat hiukkaset, koska tällöin evaporaatio vähenee.

Vain tässä työssä hiukkasten vesitasapaino tarkistetaan ja korjataan oikeaksi iteroimalla, mutta muut mallit eivät sitä luultavasti tee. Tällöin ne mahdollisesti aliarvioivat hiukkaskokoa, sillä simulaatioiden perusteella hiukkasissa on liian vähän vettä kondensaatiotasapainotilanteeseen nähden, kun vesitasapainoa ei tarkisteta. Kondensaatioon vaikuttava pinta-ala muissa malleissa on hiukkasen pinta-ala, mutta vain tämän työn mallissa on otettu huomioon myös kondensoituvan molekyylin koko. Tällä on merkitystä aivan hiukkasten muodostumisprosessin alkuvaiheessa, jolloin hiukkasen koko on lähellä molekyylin kokoa. Molekyylin koon huomiotta jättäminen aliarvioi kondensaationopeutta.

Tässä työssä turbulenssin aiheuttaman sekoittumisen vaikutus on huomioitu myös hiukkasten likeyhtälössä, mutta ainakin FPM huomioi vain hiukkasten laminaarisen diffuusion. Turbulenssin huomiotta jättäminen aiheuttaa laimenemisnopeuden aliarvioimisen.

Tässä työssä ominaisuuksiltaan laaja hiilivetykirjo mallinnetaan yhtenä komponenttina, jonka saturaatiohöyrynpaine on nolla. Uhrner *et al.* (2007) malli käyttää saturaatiohöyrynpaineena vakioarvoa 10^{-10} Pa lämpötilasta riippumatta. Wang & Zhang (2012) malli taas erottelee kondensoituvat hiilivedyt neljään komponenttiin: kolme erikokoista alifaattista hiilivetyä sekä yksi polyaromaattinen, joilla ovat eri saturaatiohöyrynpaineet, jotka ovat myös lämpötilan funktioita. Tässä työssä kondensoituvan *hc:n* määrä (97 mg/km) on saatu sovittamalla hiukkaskoko mittauksia vastaavaksi. Uhrner *et al.* (2011) käyttävät *hc:n* päästökertoimelle arvoa 24 mg/km ja Wang & Zhang (2012) arvoa 240 mg/km. Jälkimmäisen tapauksessa on syytä huomata, että vaikka päästökerroin on suurempi, kokonaismäärästä yli puolet on hiilivetyä, jonka saturaatiohöyrynpaine on jopa 10^{-2} Pa, jonka kondensoituminen on hyvin epätodennäköistä. Uhrner *et al.* (2011) mukaan 1.9-litrainen dieselmootto-

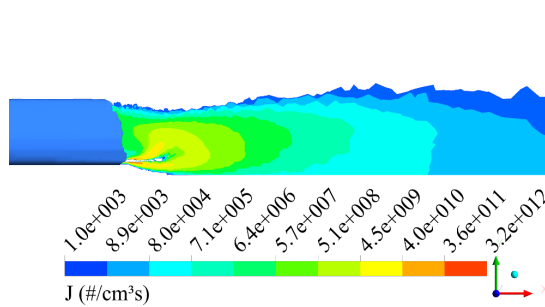
ri (ei mitatun ajoneuvon moottori) tuottaa ~ 18.2 mg/km hiilivetypäästöjä 3-vaihteella, kun ajonopeus on 80 km/h. Koska tässä työssä sovitukselta saatu päästöker-toimen arvo on paljon suurempi, voi olla, että pakokaasun rikkihappopitoisuus tai kondensaationopeudet ovat aliarvioituneet.

Vaikka mittaukset tapahtuivat noin 12°C ulkolämpötilassa, Uhrner *et al.* (2007) on käyttänyt ulkolämpötilana 26.9°C ($= 300\text{ K}$), koska vain Vehkamäki *et al.* (2003) parametrisaatio nukleaationopeudelle oli käytössä, jonka käyttöalue on lämpötilassa 300–400 K. Tällöin ulkoilman lämpötilaa on yliarvioitu noin 15°C ja sen absoluuttista kosteutta noin kaksinkertaiseksi, jotka voivat aiheuttaa huomattavia virheitä etenkin nukleaationopeuden mallintamisessa.

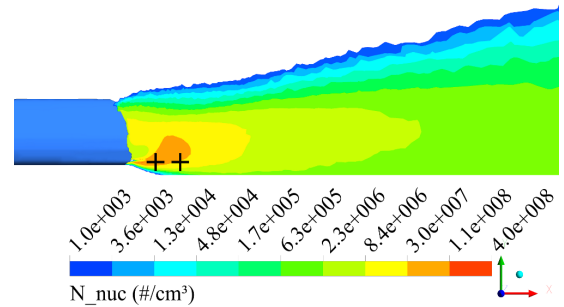
Tämän työn tapauksessa nukleaationopeus on korjattu korjauskertoimella 2.4, jonka arvo on saatu sovittamalla nukleaatiomoodin hiukkaslukumäärä mittausten mukaiseksi, mutta muut mallit eivät sitä sovita. Tässä työssä pakokaasun rikkihappopitoisuus on arvioitu käyttämällä Giechaskiel *et al.* (2007) antamaa arvoa CR :lle. Wang & Zhang (2012) taas on sovittanut rikkihappopitoisuuden sellaiseksi, että nukleaatiomoodin hiukkaslukumäärä saadaan mittausten mukaiseksi.

Erot mallien tuloksissa

Kuvasta 4.28 nähdään simuloitu nukleaationopeus ja kuvasta 4.29 nukleaatiomoodin konsentraatio, ja havaitaan, että nukleaationopeus on hyvin suuri vielä metrienkin päässä ajoneuvosta. Hiukkasten kasvu nähdään kuvasta 4.30, josta havaitaan, että lopullinen hiukkaskoko (~ 14 nm) saavutetaan hyvin nopeasti.

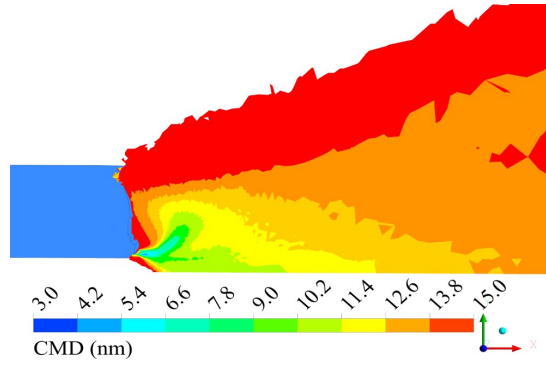


Kuva 4.28: Nukleaationopeus pakoputken tasolla sivusta katsottuna. Logaritminen väriskaala.



Kuva 4.29: Nukleaatiomoodin konsentraatio pakoputken tasolla. + merkit kuvaavat mittauspisteitä. Logaritminen väriskaala.

Eri malleilla saatuja tuloksia on taulukossa 4.4. Sekä tämän työn malli että Wang & Zhang (2012) malli simuloivat tapauksen sellaiseksi, että pakokaasuvana kääntyy ylöspäin pakoputkesta poistuttuaan. Uhrner *et al.* (2007) mallin mukaan pakokaasuvana kuitenkin kulkisi suoraan taaksepäin, joka mitattujen arvojen, kuten T ja N_{soot} , perusteella vaikuttaa todellisemmalta. Pakokaasuvanan käyttäytymiseen vaikuttaa



Kuva 4.30: Nukleaatiomoodin CMD pakoputken tasolla.

luultavasti eniten ajoneuvon mallinnettu geometria, sillä se vaikuttaa ajoneuvon takana olevien pyörteiden muodostumiseen ja siten virtauksen suuntiin. Todellisessa mittaustilanteessa ajoneuvon takana oli näytteenottolaitteisto, jota mikään malleista ei huomioi, ja joka vaikuttaa pyörteiden muodostumiseen. Tämän työn ja Wang & Zhang (2012) mallien 90 cm mittauskohdat eivät vastaa todellisuutta, jos pako- kaasuvana todellisuudessa on kulkenut suoraan taaksepäin.

Tämän työn ja Wang & Zhang (2012) mallien ennustamat N_{nuc} arvot vastaavat hyvin mitattuja, koska tässä työssä $k_{nuc,corr}$ ja Wang & Zhang (2012) mallissa rikkihappopitoisuus sovitettiin tähän arvoon. Uhrner *et al.* (2007) eivät pyrkineet sovittamaan mallin tuloksia mittauksia vastaaviksi, ja simuloitu N_{nuc} on noin puolet mitatusta.

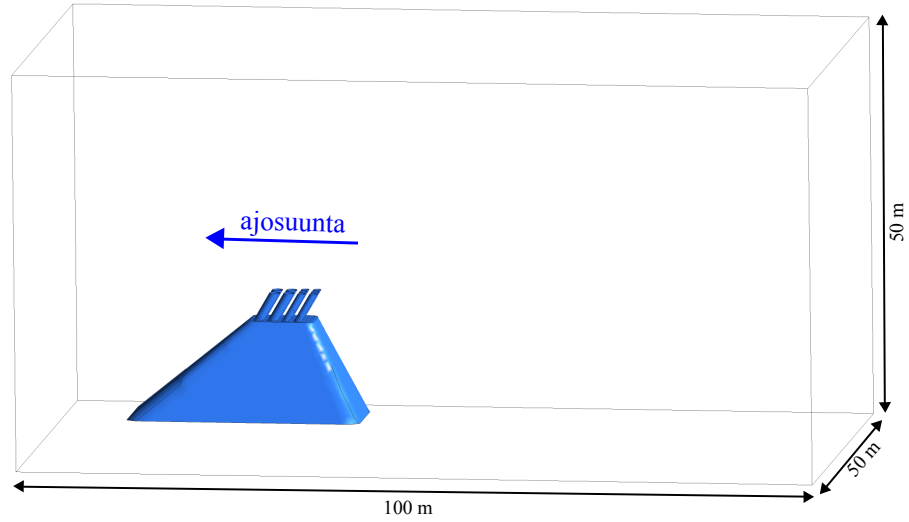
Nukleaatiomoodin hiukkaskoko tämän työn ja Uhrner *et al.* (2011) mallissa on suunnilleen sama kuin mitattu, joskin jyrkin kasvu näyttäisi tapahtuvan hieman liian aikaisin. Wang & Zhang (2012) malli taas ennustaa, että hiukkaskoko jopa pieneneisi etäisyyden kasvaessa. Mitattu kokoalue on 7–400 nm, joten logaritmi-normaalin sovituksen ottaminen mitatusta jakaumasta on hyvin epätarkkaa nukleaatiomoodille, koska huippukoko ei välttämättä sisälly kyseiseen kokoalueeseen.

4.3 Laivatapaus

Laivatapaukseksi valittiin Itämerellä risteilevä matkustaja-alus, jonka moottoreina toimivat neljä Wärtsilän 8 MW dieselmoottoria. Todelliselle ulkoilmatapaukselle ei ole julkaistuja hiukkaspäästöjen referenssimittauksia eivätkä kaikki lähtöparametrit ole tiedossa, joten simulaatio antaa vain arvion muodostuneesta hiukkasjakaumasta.

4.3.1 Hiukkas päästöjen simulointi

Laskenta-alueena käytettiin kuvan 4.31 mukaista geometriaa, jossa vain laivan savupiiput ja niiden alusrakenteet mallinnetaan olettaen, että itse laivan geometrian vaikutus virtauskenttään on vähäinen. Seinillä käytettiin samantyyppisiä reunaehdoja kuin henkilöautotapauksessa, eikä tässäkään mallinneta sivutuulta.



Kuva 4.31: Simuloitu laskenta-alue. Neljän etummaisen pakoputken halkaisijat ovat ~ 1.3 m ja kuuden takimmaisen ~ 1.0 m.

Simuloitu ajotilanne

Taulukossa 4.5 on simuloidun ajotilanteen lähtöparametrit. Taustavirtauksen nopeus 10 m/s ajatellaan olevan osittain laivan ajonopeutta ja osittain vastatuulen nopeutta. Kuormapisteenä käytetään 75 % kuormitusta, jolloin moottoreiden kokonaisteho on 24 MW.

Taulukko 4.5: Laivatapauksen simuloitu ajotilanne.

| nopeus (m/s) | teho (MW) | T_{air} (°C) | RH_{air} (%) | T_{exh} (°C) | λ_{AFR} | $x_{sa,exh}$ (ppm _n) | $[sa]_{exh,0}$ (cm ⁻³) | $N_{soot,0}$ (#/cm ³) | $x_{C1,exh}$ (ppm _n) |
|-----------------|--------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 10 | 24 | 27.9 | 30 | 350 | 2.56 | 0.69 | $8.6 \cdot 10^{12}$ | $5 \cdot 10^6$ | 30 |

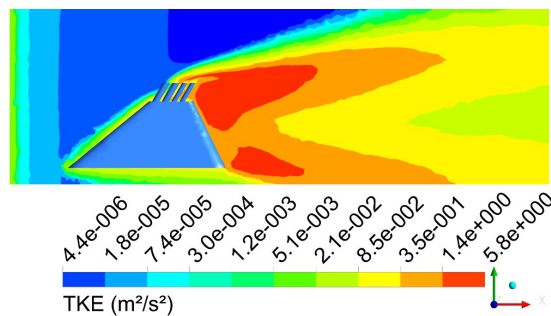
Laivapolttoaineen suuren rikkipitoisuuden vuoksi käytetty nukleaationopeuden parametrisaatiot (Vehkamäki *et al.* 2002, 2003) eivät ole päteviä tapauksen rikkihappokonsentraatioille. Tämän vuoksi tässä tapauksessa rajoitutaan simuloimaan tilanne, jossa pakokaasun rikkihappopitoisuus on 0.69 ppm_n . Tämä vastaa tilannetta, jossa polttoaineen rikkipitoisuus on 0.1% , kun CR on 3% . Koska hapetuskatalsaattoa ei käytetä, CR on oletettavasti matala. Nukleaationopeuden parametrisaatio alle 27°C ($= 300 \text{ K}$) lämpötiloille (Vehkamäki *et al.* 2002) ei päde vielä tälläkään rikkihappopitoisuudella, joten rajoitutaan simuloimaan tilanne tätä suuremmissa lämpötiloissa. Tämän vuoksi ulkoilman lämpötilaksi valittiin 27.9°C , joka on meri-ilmastoon nähden kuitenkin hyvin korkea. Ulkoilman RH :ksi valittiin 30% .

Pakokaasun lämpötila T_{exh} ja ilmakerroin λ_{AFR} ovat laskettu Wärtsilä (2012) annettujen moottorin kuorma-arvojen perusteella. Pakokaasun hiilivetypitoisuus $x_{C1,exh}$ on arvioitu Ushakov *et al.* (2013) perusteella, jossa oli mitattu 280 kW dieselmoottorin hiilivetypäästöjä käyttäen MGO-polttoainetta (Marine Gas Oil). Laimentumattoman pakokaasun nokimoodin konsentraationa käytettiin suurinta arvoa, jolla simulaatio onnistui, sillä suurempien konsentraatioiden tapauksessa kondensaationopeus nokimoodin hiukkasille oli niin nopeaa, että laskenta ei konvergoitunut. Todellisuudessa $N_{soot,0}$ voi olla paljon suurempi, mutta sitä varten mallia olisi jatkokehitettävä. Nokimoodin hiukkaskokona käytettiin arvoa $CMD = 75 \text{ nm}$ ja leveytenä $GSD = 1.85$, ja taustamoodille samoja arvoja kuin edellisissä tapauksissa.

Nukleaationopeuden korjauskertoimenä käytettiin arvoa 1 ja core-moodia ei mallinnettu. Sekä intramodaalinen että intermodaalinen koagulaatio otettiin huomioon.

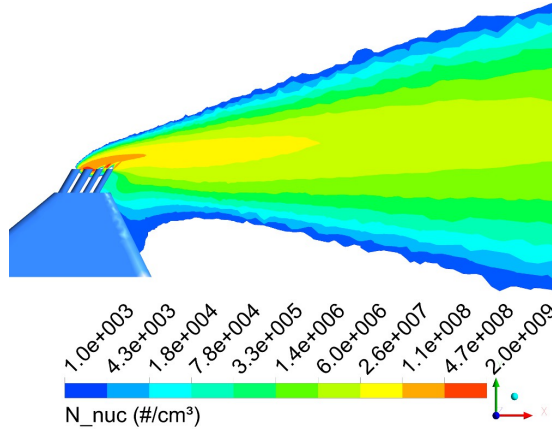
4.3.2 Tulokset

Kuvasta 4.32 nähdään, että mallinnettu geometria tuottaa turbulenssin, jonka kineettinen energia on samaa suuruusluokkaa kuin linja-autotapauksessa, mutta koko laivan geometrian mallintaminen saattaisi lisätä sitä.

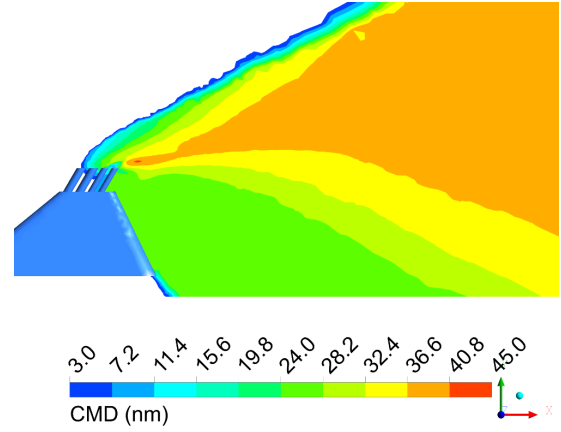


Kuva 4.32: Turbulenssin kineettinen energia laivan pakoputkiston keskitasolla. Logaritminen väriskaala.

Kuvasta 4.33 nähdään simuloitu nukleaatiomoodin konsentraatio ja kuvasta 4.34 sen *CMD*. Hiukkaskoko näyttäisi olevan paljon suurempi kuin linja-auto- ja henkilöautotapauksissa, mutta tuloksen oikeellisuutta ei voida selvittää referenssimittausten puuttumisen vuoksi. Nukleaationopeuden laskentaa olisi myös kehitettävä suurten rikkihappopitoisuuksien alueelle, jotta todellisemman arvion laivojen hiukaspäästöistä voitaisiin simuloida.



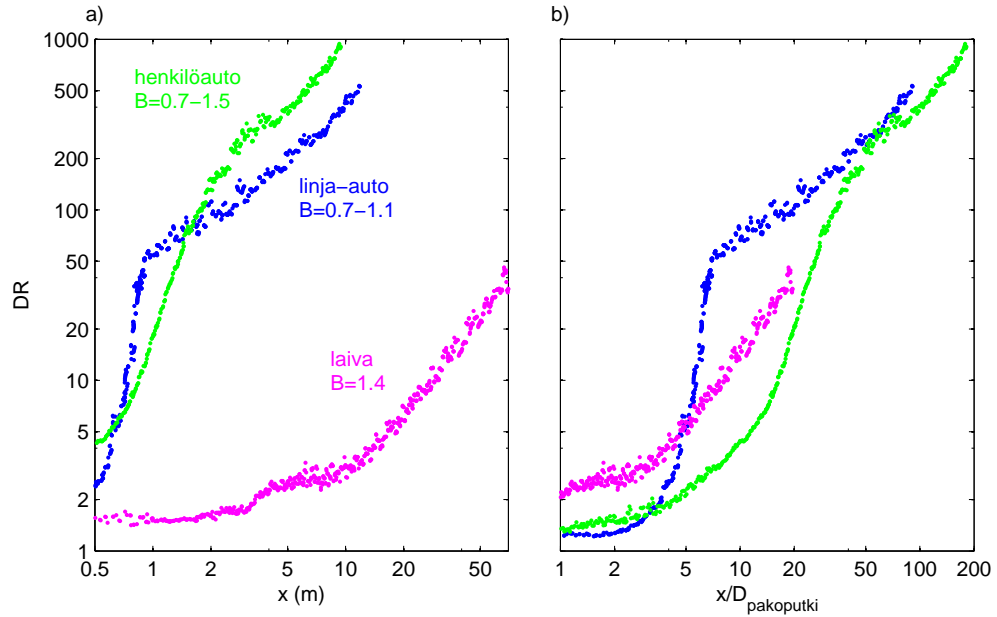
Kuva 4.33: Nukleaatiomoodin konsentraatio. Logaritminen väriskaala.



Kuva 4.34: Nukleaatiomoodin *CMD*.

4.4 Laimeneminen eri ajoneuvotapauksissa

Kuvasta 4.35 voidaan verrata hiukkasen tyypillisellä kulkureitillä tapahtuvaa laimenemista eri ajoneuvojen tilanteissa. Kun pakokaasu on kulkeutunut pois ajoneuvon aiheuttamista pyörteistä, laimenemisprofiili kuvaajassa a näyttää suoralta. Tällöin pakokaasu laimenee suunnilleen kaavan (4.2) mukaisesti, mutta eksponentti B kasvaa hieman pakokaasun etääntyessä linja-auto- ja henkilöautotapauksissa.



Kuva 4.35: Laimennussuhde a) etäisyyden ja b) skaalatun etäisyyden funktiona hiukkasten tyypillisellä kulkureitillä eri ajoneuvoilla. Logaritmiset akselit.

Jyrkkä laimeneminen linja-auto- ja henkilöautotapauksien alussa johtuu pyörteiden aiheuttamasta kuljettamisesta ylöspäin. Laivatapauksessa taas samanlaisia pyörteitä ei synny pakoputkien sijainnin ja suunnan vuoksi.

Laimennussuhteen suuruus näyttää riippuvan pakoputken koosta, sillä skaalamalla etäisyys pakoputken halkaisijalla $D_{\text{pakoputki}}$ laimenemisprofiilit riittävän etäällä asettuvat lähes samalle suoralle kuvaajassa b . Tällöin laimenemisprofiilille voidaanakin käyttää muotoa

$$DR = A \left(\frac{x}{D_{\text{pakoputki}}} \right)^B. \quad (4.6)$$

Laivatapaukselle halkaisijana käytetään efektiivistä halkaisijaa kaikkien pakoputkien kokonaispinta-alasta.

5. LABORATORIOSKAALAINEN PAKOKAASULAIMENNIN

Moottorilaboratorioissa suoritettavissa pakokaasumittauksissa näyte laimennetaan, jotta mittalaitteille sopivat konsentraatiot ja lämpötilat saavutetaan. Pakokaasun jäähdyttäminen muuttaa kuitenkin hiukkasjakaumaa nukleaation ja kondensaation avulla. Ensimmäisellä laimentimella kuuman pakokaasun jälkeen eli primäärilaimentimella voidaan myös pyrkiä tuottamaan vastaavanlainen hiukkasmuodostumisprosessi kuin ulkoilmassa laimenemisessä tapahtuisi, jotta todellista hiukkasjakaumaa voitaisiin tutkia myös laboratoriossa. Haasteina kuitenkin ovat yhtä suuren turbulenssin saavuttaminen, kylmien pintojen minimoiminen ja depositio pinnoille.

5.1 Laimentimien ongelmat

Nukleaatiomoodia on pyritty tuottamaan laboratoriossa esimerkiksi huokoisilla putkilaimentimilla ja ejektorilaimentimilla. Saavutettu nukleaatiomoodin hiukkaskoko vastaa hyvin ulkoilmatilanteessa syntyvää kokoa, mutta konsentraatio jää 2–10 kertaa pienemmäksi ([Keskinen & Rönkkö 2010](#)). [Ristimäki \(2001\)](#) ja [Mathis *et al.* \(2004\)](#) mittausten perusteella laimentimen käyttöparametrit, kuten laimennussuhde, laimennusilman lämpötila ja kosteus, vaikuttavat nukleaatiomoodin konsentraatioon ja hiukkaskokoon huokoisella putkilaimentimella seuraavalla tavalla. Suurimmat hiukkaskonsentraatiot saadaan, kun laimennussuhde on 20–30, ja hiukkaskoko pienenee, kun laimennussuhdetta kasvatetaan. Lämpötilan laskeminen ja kosteuden nostaminen kasvattavat konsentraatiota ja hiukkaskokoa. Viipymääjan lisääminen sen sijaan kasvattaa hiukkaskokoa, mutta laskee konsentraatiota.

Laimennusilman matalampi lämpötila aiheuttaa myös ongelman, jossa se saattaa jäähdyttää näytteenottoputkea. Tällöin nukleaatiota sekä kaasujen deposoitumista pinnoille voi tapahtua jo ennen pakokaasun laimentumista. Näytteenottoputken lämmittäminen esimerkiksi sähkövastuksella taas lämmittää myös laimennusilmaa. Laimentimessa syntyneestä nukleaatiomoodista osa deposoituu laimentimen pinnoille, erityisesti kylmille pinnoille termoforeesin avustamana, joka myös pienentää laimentimesta ulos tulevaa konsentraatiota.

Todellista ulkoilmassa syntyvää nukleaatiomoodia ei täysin pystytä laimentimella tuottamaan, vaikka edelliset lämpötila- ja depositio-ongelmat saataisiin ratkaistua, sillä turbulenssitaso laimentimessa on aina hyvin pieni verrattuna ulkoilmatilanteeseen.

seen. Suuri turbulenssitaso johtaa tilanteeseen, jossa fluidin laminaariset ominaisuudet väistyvät, jolloin itse virtaus hallitsee laimentamis- ja jäähtymistapahtumia. Laimentimessa taas laminaariset ominaisuudet hallitsevat kyseisiä tapahtumia, joten käytännössä pakokaasulle ei voi saada aikaan ulkoilmatilanteen mukaista laimentamis- ja jäähtymisreittiä, jotka vaikuttavat nukleaatiomoodin syntyyn.

Turbulenssitaso riippuu Reynoldsin luvusta

$$Re = \frac{\|\mathbf{u}\| D_{laim}}{\nu_f} \propto \frac{\dot{V}}{D_{laim}}, \quad (5.1)$$

jossa D_{laim} on laimentimen halkaisija ja \dot{V} tilavuusvirtaus. Ohuemmassa laimentimessa turbulenssia olisi tällöin enemmän, mutta laimentimen pituus

$$L_{laim} \propto \frac{\dot{V} t}{D_{laim}^2} \quad (5.2)$$

pitäisi tällöin olla hyvin suuri riittävän viipymääjan t saavuttamiseksi, mikä taas lisää seinämädepositiota.

5.2 Laimentimen simulointi

Laimentimien toimintaa voidaan tutkia simuloimalla niiden virtauksia ja hiukkasmuodostumisprosesseja. Pyykönen *et al.* (2007) ovat simuloineet huokoisen putkilaimentimen virtausta ja siinä tapahtuvaa nukleaatiota, mutta laimentimen hyvin pienten yksityiskohtien (lukuisia alle millimetrin kokoisia reikiä) vuoksi virtausmallinnus vaatisi huomattavan tiheän laskentaverkon edustavien tulosten saamiseksi.

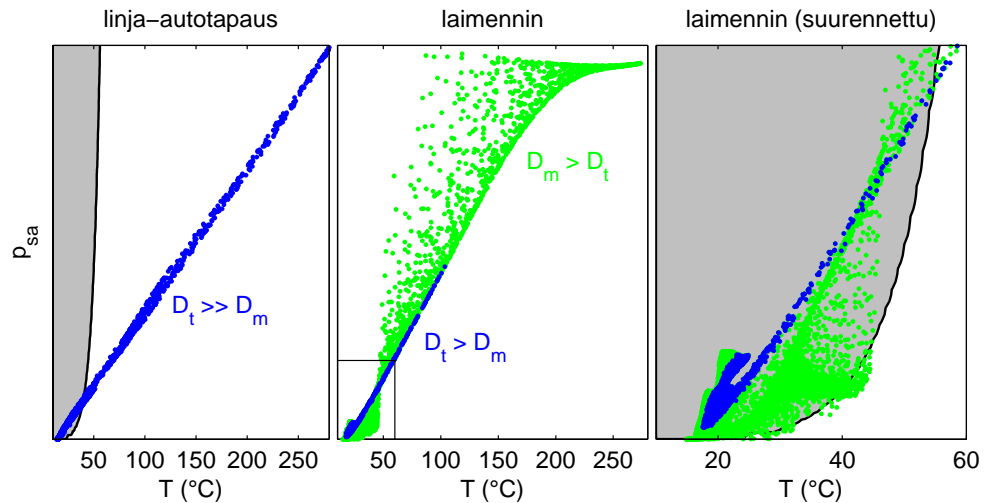
Tässä työssä simuloitiin kuvassa 5.1 näkyvän yksinkertaisen hypoteettisen laimentimen virtausta ja hiukkasmuodostumisprosessia. Geometria jaettiin kahdella symmetriatasolla neljään osaan. Näyte- ja laimennusilmavirtausten reunaehtoina käytettiin massavirtausreunaehtoa ja ulostulolla painereunaehtoa. Geometria jaettiin laskentakoppeihin, joiden keskimääräinen koko on ~ 2 mm. Laimentimen seinät mallinnettiin 3 mm paksuina seinäminä, joilla mallinnettiin lämmön johtuminen teräksessä.



Kuva 5.1: Laimentimen halkileikkauskuva. Laimentimen halkaisija on 60 mm ja pituus 550 mm. Laimennin on sylinterisymmetrinen, johon kuuma pakokaasunäyte tulee sisään keskeltä ja kylmä laimennusilma renkaan muotoiselta alueelta näytteen ympäriltä.

Linja-autotapauksen perustapausta vastaavassa tilanteessa (Taulukko 4.1) syntynyt hiukkasjakauma pyrittiin tuottamaan laimentimella simulaation avulla. Pakokaasun näytteenottovirtauksena käytettiin massavirtaa 4 slpm (standardilitraa minuutissa) ja laimennusilman virtauksena 96 slpm, jolloin massavirtauksista laskettu laimennussuhde PDR_m (Primary Dilution Ratio) on 25. Ympäristön ja laimennusilman lämpötiloina PDT (Primary Dilution air Temperature) käytettiin vastaavaa ulkoilman lämpötilaa 14.5 °C, jolloin tilavuusvirtauksista laskettu laimennussuhde PDR_V on 13.4. Pakokaasun viipymäaika laimentimessa on noin 0.5 s, joka on aika, jonka kuluessa suurin osa hiukkasmuodostuksesta oli tapahtunut ulkoilmatapauksessa. Laimennusilman kosteus PRH (Primary Dilution air Humidity) oli ulkoilmaa vastaava arvo 36 %. Nukleaation korjauskertoimena käytettiin kyseisen kuormapisteen simuloinnin sovituksesta saatua arvoa 0.25.

Kuvasta 5.2 nähdään rikkihapon jäähtymis- ja laimenemisreitit linja-autotapaukselle sekä vastaavalle laimennintapaukselle, jossa laimentimen kokonaismassavirta oli 12.5 slpm, ja joissa hiukkasmuodostuksen mallinnus on pois käytöstä.



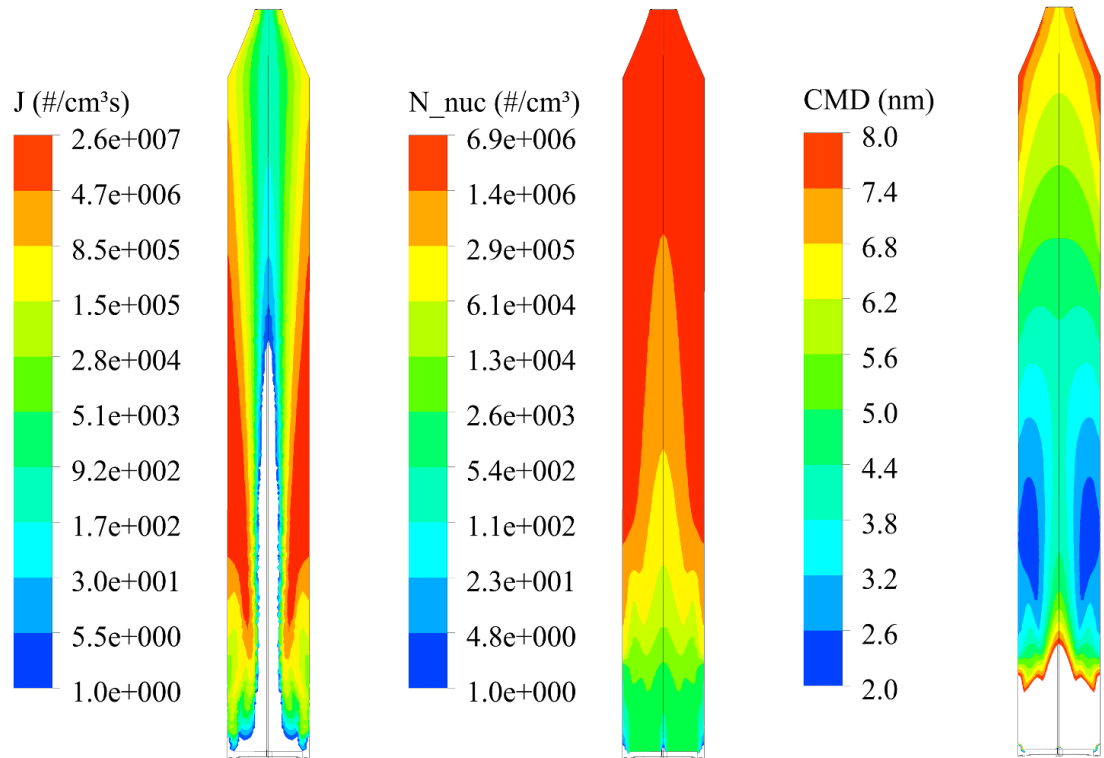
Kuva 5.2: Rikkihapon osapaine lämpötilan funktiona koko laskenta-alueessa. Linja-autotapauksessa suuren turbulenttisuuden vuoksi turbulentin virtauksen ominaisuudet hallitsevat laimenemis- ja jäähtymistapahtumia, jolloin lämpötila-osapaine-kuvaaja on suora. Laimentimessa taas matalan turbulenssitason vuoksi siinä esiintyy alueita, joilla kaasujen laminaariset ominaisuudet hallitsevat laimenemis- ja jäähtymistapahtumaa (vihreät pisteet). Nämä alueet sijaitsevat lähellä seinämiä, jolloin lämpötila-osapaine-kuvaaja poikkeaa suoralta (turbulenssi hallitsee diffuusiota, siniset pisteet). Laimennintapauksen suurennettu kuvaaja on alueelta, joka on merkitty laimenninkuvaajaan. Nukleaatio käynnistyy silloin, kun nukleaationopeus on riittävän suuri. Tätä havainnollistavat harmaat alueet, joilla nukleaationopeus on $J > 1 \text{ \#/cm}^3\text{s}$, ja kasvaa jyrkästi rikkihapon osapaineen kasvaessa ja erittäin jyrkästi lämpötilan laskiessa.

Suoralta poikkeava jäähtymis-laimenemisreitti vaikuttaa etenkin nukleatioon, sillä nukleatio voi käynnistyä eri kohdassa tai ajanhetkellä kuin ulkoilmatapauksessa. Laimentimen jäähtymis-laimenemisreittiä tarkasteltaessa nähdään, että suurin osa reiteistä kulkee matalamman nukleationopeuden kautta. Tämän seurauksena hiukkaskonsentraatio voi jäädä matalammaksi.

Simulaatiossa huomioitiin hiukkasten diffuusio, nukleatio, kondensaatio, koagulaatio, termoforeesi ja seinämädepositio. Jakaumien GSD pidettiin vakioina, kuten ulkoilmatilanteessa. Laimennusilma mallinnettiin puhtaana ilmana, joka ei sisällä taustamoodia. Simulaatiossa laimennin mallinnettiin pystyasennossa, jotta noste ei ohjaisi kuumaa pakokaasua laimentimen seinille.

5.3 Laimentimessa syntynyt hiukkasjakauma

Kuvassa 5.3 on esitetty nukleationopeus, josta nähdään, että nukleatio on voimakkainta lähellä seiniä, mutta jatkuu vielä laimentimen loppupäässäkin. Kuvasta 5.4 nähdään nukleatiomoodin konsentraatio ja kuvasta 5.5 sen hiukkaskoko. Nukleatiomoodin PDR_V :llä normeeratuksi konsentraatioksi laimentimen ulostu-



Kuva 5.3: Nukleatio-
nopeus laimentimessa.
Logaritminen väriskaala.

Kuva 5.4: N_{nuc} lai-
mentimessa. Logaritmi-
nen väriskaala.

Kuva 5.5: Nukleatio-
moodin CMD laiment-
imessa.

lolla saadaan $3.6 \cdot 10^7 \text{ \#/cm}^3$, joka on ~ 3.5 kertaa vähemmän kuin vastaava ulkoilmatapauksessa mitattu arvo. Hiukkaskoko ulostulolla on $CMD = 7.1 \text{ nm}$, mutta

se näyttää kasvavan laimentimen loppuosassa, joten halutun hiukkaskoon saamiseksi laimentimen pidentäminen saattaisi auttaa. Liian pientä konsentraatiota ei selitä hiukkasten seinämädepositio, sillä vain ~ 11 % syntyneistä hiukkasista deposoituu seinille. Sen on johduttava siitä, että kaasut eivät kulje samaa jäähtymis-laimenemisreittiä kuin ulkoilmatapauksessa, tai siitä, että nukleaationopeuden mallinnus ei tässä tapauksessa toimi samalla korjauskertoimella kuin vastaava tapaus ulkoilmalaimenemisessa. Rikkihappo ja vesihöyry eivät ylitä saturaatiopitoisuuksia, joten oletetaan, että ne eivät kondensoidu seinille. Hiilivedyistä ~ 11 % kondensoituu laimentimen seinille, mikä vaikuttaa alentavasti hiukkaskokoon. Kylmän laimennusilman jäähdyttävän vaikutuksen vuoksi myös näyteputki jäähtyy, joten myös sille kondensoituu hiilivetyjä.

5.3.1 Laimentimen parametrien muuttaminen

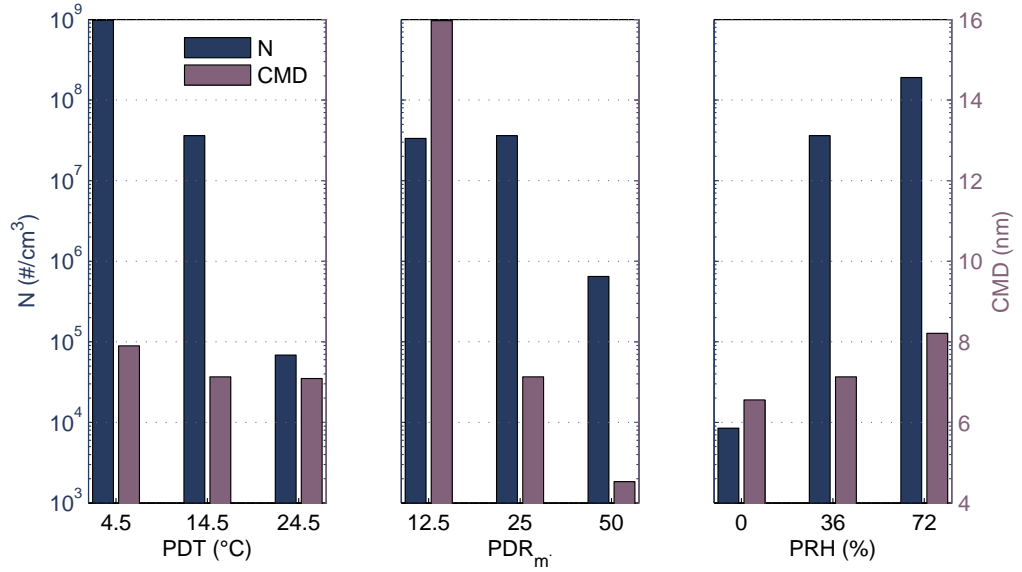
Koska laimentimen käyttöparametrit, kuten PDR_m , PDT ja PRH , vaikuttavat hiukkasmuodostukseen, testattiin näiden vaikutusta simuloimalla laimenninta eri parametreilla.

Lämmitetty näyteputki

Koska osa hiilivedyistä kondensoituu jo näyteputken seinämille, sama laimennin simuloitiin myös niin, että näyteputken ulkopinta lämmitettiin 204 °C lämpötilaan, jolloin laimentimen päätyseinän sisäpinta ei alittanut 127 °C ($= 400\text{ K}$) lämpötilaa. Se on käytetyssä mallissa lämpötila, jonka yläpuolella ei tapahdu lainkaan kaasuhiukkasmuuntumaa. Tällöin lämmön johtuminen metalliseinillä aiheutti kuitenkin laimennusilmankin lämpenemisen, jolloin nukleaationopeus hidastui. Tällöin nukleaatiomoodin normeerattu konsentraatio ulostulolla oli vain $1.0 \cdot 10^7 \text{ \#/cm}^3$, joka on ~ 3.6 kertaa vähemmän kuin lämmittämättömällä näyteputkella.

Laimennusilman lämpötila

Kuvasta 5.6 nähdään, että PDT :n muuttaminen vaikuttaa merkittävästi konsentraatioon, mutta ei juuri hiukkaskokoon. Konsentraation herkkyyys lämpötilalle johtuu nukleaationopeuden herkkyydestä lämpötilalle, mutta saattaa olla, että nukleaation korjauskerrointa olisi muutettava lämpötilaa muutettaessa. Lämpötila $PDT = 14.5\text{ °C}$ vastaa ulkoilman lämpötilaa sekä kappaleessa 5.3 simuloitua laimentimen PDT :tä.



Kuva 5.6: Laimentimen ulostulolla olevat nukleaatiomoodin konsentraatio N ja hiukkaskoko CMD eri käyttöparametreilla. Konsentraatiot ovat normeerattu $PDR_{\dot{V}}$:n mukaan. Ulkoilmatapauksen vastaavat mitatut arvot ovat $N = 1.29 \cdot 10^8$ #/cm³ ja $CMD = 10$ nm. Logaritmiset konsentraatioakselit.

Laimennussuhde

$PDR_{\dot{m}}$:n muuttamisen vaikutusta tutkittiin simuloimalla tapaukset, joissa laimennusilmavirtaus pidettiin samana, mutta näytevirtausta muutettiin molempiin suuntiin. Vaikutus nähdään kuvassa 5.6, josta havaitaan hiukkaskonsentraation ja -koon pienenevän, kun laimennussuhdetta kasvatetaan. Tämä johtuu kaasupitoisuuksien pienenemisen aiheuttamasta nukleaation ja kondensaation hidastumisesta. Näytevirtauksen muuttamisesta johtuen viipymäaika muuttuu. Laimennussuhteella $PDR_{\dot{m}} = 12.5$ se on ~ 0.4 s, kun taas laimennussuhteella $PDR_{\dot{m}} = 25$ se on ~ 0.5 s ja laimennussuhteella $PDR_{\dot{m}} = 50$ se on ~ 1.3 s. Edellisestä mahdollisesti johtuen pienimmällä laimennussuhteella tuotettu konsentraatio on pienempi kuin laimennussuhteella $PDR_{\dot{m}} = 25$ tuotettu.

Laimennusilman kosteus

PRH :n muuttamisen vaikutus nähdään myös kuvasta 5.6. Havaitaan että kosteutta kasvattamalla hiukkaskonsentraatio ja -koko kasvavat kasvaneiden nukleaationopeuden ja veden kondensaationopeuden vuoksi. Kosteus $PRH = 36$ % vastaa ulkoilman kosteutta sekä kappaleessa 5.3 simuloitua laimentimen PRH :ta.

Optimaaliset käyttöparametrit

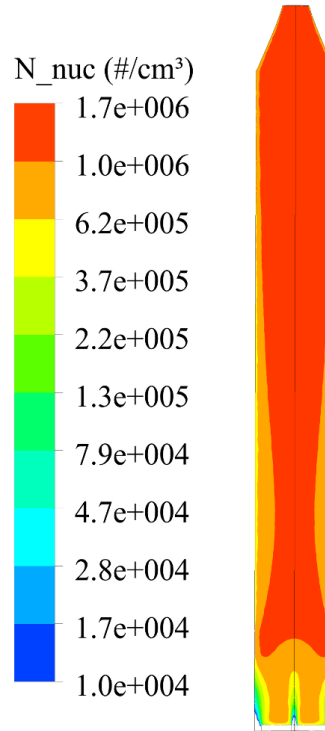
Vaikka laimentimen turbulenttisuus ei olisikaan ulkoilmatilannetta vastaava, vastaavan hiukkasjakauman tuottaminen yksinkertaisella laimentimella saattaa olla mahdollista optimaalisten käyttöparametrien avulla. Simulaatioiden perusteella kyseinen laimennin näyttäisi tuottavan edustavimman hiukkasjakauman, kun laimennusilman lämpötila ja kosteus ovat lähellä ulkoilmatilanteen arvoja ja laimennussuhde ei ole liian suuri. Kylmän laimennusilman tuottamien laboratoriossa ei kuitenkaan ole niin käytännöllistä kuin lämpimämmän, mutta etenkin laimennussuhteen muuttaminen on helppoa. Laimennussuhde kuitenkin vaikuttaa merkittävästi hiukkaskokoon, jolloin kaikkien kolmen edellä mainitun parametrin säätäminen saattaa olla tarpeen. Neljäs vaikuttava parametri on laimentimen pituus, jolloin viipymäaika muuttuu, mikä vaikuttaa hiukkasjakauman loppukonsentraatioon ja -kokoon.

Käyttöparametrien vaikutusten suunnat hiukkaskonsentraatioon ja -kokoon ovat samat kuin [Ristimäki \(2001\)](#) ja [Mathis *et al.* \(2004\)](#) huokoisen putkilaimentimen mittaustuksissa. Laimennusilman lämpötilan vaikutus konsentraatioon on kuitenkin paljon jyrkempi kuin kyseisten mittausten tulokset. Tämä voi johtu siitä, että klassinen nukleatioteoria aliarvioi nukleationopeutta korkeammilla lämpötiloilla matalampiin verrattuna.

Vaikka optimaaliset parametrit löydettäisiin tietylle moottorille ja sen kuormapisteelle, samoilla parametreilla ei kuitenkaan välttämättä pystyittäisi tuottamaan vastaavaa hiukkasjakautamaa, kun moottoria tai sen kuormapistettä muutettaisiin.

Turbulenssin vaikutus

Turbulenssin vaikutusta testattiin simuloimalla laimennin myös niin, että turbulenssin kineettinen energia pakotettiin arvoon $TKE = 1 \text{ m}^2/\text{s}^2$ koko laskenta-alueessa. Tämä turbulenssitaso on keskimäärin ~ 45 kertaa suurempi kuin laminaaritapauksessa. Kuvasta 5.7 nähdään, että hiukkaset syntyvät hyvin paljon nopeammin kuin laminaaritapauksessa ja ovat homogeenisemmin sekoittuneet.



Kuva 5.7: Nukleaatiomoodin konsentraatio laimentimessa, johon on keinotekoisesti lisätty turbulenssia. Logaritminen väriskala.

Hiukkasia syntyy näin ~ 2.6 kertaa enemmän kuin laminaaritapauksessa, mutta jopa 84 % syntyneistä hiukkasista deposoituu seinille suuremman turbulenssitason vuoksi. Tällöin ulostuleva nukleaatiomoodin konsentraatio jää ~ 2 kertaa matalammaksi kuin laminaaritapauksessa. Hiukkasten seinämädepositio aiheuttaa siis haasteen laimenninsuunnittelussa, jos turbulenttinen laimennin voitaisiin kehittää.

6. YHTEENVETO

Tässä työssä luotu malli dieselpakokaasun hiukkaspäästöjen muodostumisprosessille virtauslaskentaohjelmistoa varten on käyttökelpoinen, kun halutaan ennustaa dieselajoneuvon tuottama hiukkaspäästöjen kokojakauma ja koostumus tai tutkia muodostumisprosessin yksityiskohtia ja vertailla eri parametrien vaikutusta syntyneeseen hiukkasjakaumaan. Mitatun kokojakauman simulointi vaatii kuitenkin mahdollisesti tuntemattomien parametrien, kuten nukleaationopeuden ja kondensoituvien kaasujen pitoisuuksien, sovittamisen. Mallia voidaan myös soveltaa pakokaasun primäärilaimentimen suunnittelussa, jolla voitaisiin tuottaa samanlainen hiukkasjakauma laboratorio-olosuhteissa kuin todellisessa ulkoilmalaimenemisessä syntyisi.

Malli käyttää hyväkseen modaalista aerosolidynamiikkamallinnusta (MAD), jossa eri hiukkaskokojakaumien eri momentit, kuten lukumäärämomentti ja massamomentit, mallinnetaan ja niiden siirtoyhtälöt ratkaistaan numeerisesti diskreetissä laskentaverkossa. Hiukkasiin vaikuttavat prosessit, kuten konvektio, diffuusio, nukleaatio, kondensaatio, koagulaatio, termoforeesi ja depositio, otetaan huomioon eri momenteille painotettuina. Ratkaisuna saadut momenttien konsentraatiot kolmiulotteisessa laskenta-alueessa voidaan muuttaa hiukkaskokojakaumien tunnusluvuiksi, kuten hiukkasten konsentraatio ja lukumäärämediaanihalkaisija. Mallia voitaisiin jatkokehittää mallintamalla myös jakaumien pinta-alamomentit, jolloin myös jakaumien leveydet voitaisiin ratkaista.

Lopulliseen hiukkasjakaumaan eniten vaikuttavat prosessit ovat nukleaatio ja kondensaatio. Nukleaation oletetaan tässä mallissa tapahtuvan homogeenisellä binäärisellä rikkihappo-vesinukleaatiolla. Tämä luo uusia hiukkasia kaasufaasin rikkihappo- ja vesihöyrykomponenteista, kun näiden pitoisuudet ovat riittävän suuria ja lämpötila riittävän matala. Teoreettinen nukleaationopeus saattaa kuitenkin poiketa mitattujen hiukkaskonsentraatioiden perusteella useita kertaluokkia todellisesta, mikä aiheuttaa suuria epämääräisyyksiä ennustettavaan kokojakaumaan. Kondensaationa otetaan huomioon kaasufaasin rikkihappo-, vesihöyry- ja hiilivetykomponenttien tiivistyminen jo olemassa olevien hiukkasten pinnoille. Etenkin kondensoituvan hiilivetypitoisuuden mittaaminen pakokaasusta on vaikeaa, koska tämä sisältää lukuisia erikokoisia ja erimuotoisia hiilivetyjä, joista vain osa kondensoituu. Tämä aiheuttaa epämääräisyyttä kaasupitoisuuksien reunaehtojen asettamiselle, mikä tuottaa epämääräisyyttä etenkin ennustettavaan hiukkaskokoon. Hiilivetykomposition jakami-

nen osiin saturaatiohöyrynpaineen mukaan voisi olla järkevää, jolloin reunaehdoksi riittäisi kokonaishiilivetypitoisuus.

Kyseinen malli olettaa, että osa hiukkasista on syntynyt jo polttoprosessin aikana, ja niitä kutsutaan nokimoodin hiukkasiksi. Nämä ovat fraktaalinomaisia nokihiukkasia, joiden päälle kondensoituu kaasuja. Lisäksi ulkoilmassa oleva tausta-aerosoli voidaan mallintaa, jolloin myös tämän moodin hiukkasille kondensoituu kaasuja. Laimenemis- ja jäähtymisprosessissa syntyneitä hiukkasia kutsutaan nukleaatiomoodin hiukkasiksi, joista osa voi kuitenkin sisältää kiinteänkin ytimen. Ytimen sisältävien nukleaatiomoodin hiukkasten eli haihtumattoman nukleaatiomoodin hiukkasten olemassaoloa on tutkittu kyseisellä mallilla, mutta niiden olemassaoloa ei voida näiden tulosten perusteella päätellä. Nestemäinen osuus hiukkasissa tässä mallissa koostuu kahdesta toisiinsa liukenemattomasta nestefaasista: rikkihapon ja veden liuksesta sekä hiilivetyseoksesta.

Rönkkö *et al.* (2006) suorittamia linja-auton jahtausmittauksia simuloitiin mallilla eri moottorin kuormituspisteillä ja ulkoilman lämpötilapisteillä. Pakokaasun ja sen sisältämien hiukkasten leviäminen saatiin vastaamaan mitattua leviämistä ottamalla huomioon sivutuuli, jonka nopeus on 2 m/s. Teoreettista nukleaationopeutta korjattiin mitatun nukleaatiomoodin konsentraation saavuttamiseksi simuloinnilla, jolloin nukleaation korjauskerroin vaihteli maksimissaan yhden kertaluokan verran eri kuormapisteiden välillä. Mitatun hiukkaskoon saavuttamiseksi kondensoituvan hiilivedyn osuutta muutettiin eri kuormapisteiden välillä. Korkeammalla pakokaasun lämpötilalla saatiin kuitenkin suurempi kondensoituva osuus kuin matalammalla lämpötilalla. Tämä on päinvastainen suunta kuin höyrynpaineiden lämpötilariippuvuuden perusteella voitaisiin olettaa. Rikkihappopitoisuuden reunaehtoien väärä arviointi voi aiheuttaa kyseisen poikkeavuuden.

Rikkihappopitoisuuden muuttaminen vaikutti merkittävästi nukleaatiomoodin konsentraatioon. Tulosten mukaan käytettäessä vähärikkistä polttoainetta ja hapetus-katalysaattoria tai käytettäessä runsasrikkistä polttoainetta, mutta ei hapetus-katalysaattoria, nukleaatiomoodia ei mitattaessa havaittaisi, mikä vastaa mitattuja tuloksia. Hiukkassuodattimen käyttö pienentää nokimoodin konsentraatiota, mutta simulaatioiden perusteella tällöin nukleaatiomoodin konsentraatio kasvaisi, koska kondensaationielu nokimoodille vähenee. Hiilivetytypitoisuuden muuttaminen vaikutti merkittävästi nukleaatiomoodin hiukkaskokoon, koska tämän hiukkaset koostuivat kaukana pääasiassa hiilivedyistä. Seuraamalla hiukkasten kulkuratoja saatiin selville, että suurin osa nukleaatiosta ja kondensaatiosta oli tapahtunut jo 0.1–0.2 s kuluessa poistuttuaan pakoputkesta. Tällöin vielä suurin osa kondensoituvista kaasuista jäi kaasufaasiin, mutta voimakkaan laimenemisen vuoksi niiden nukleaatio- ja kondensaationopeudet olivat niin matalia, että suurta muutosta hiukkasjakaumiin ei enää tämän jälkeen nähty.

Von Löwis (2006) suorittama henkilöauton hiukkaspäästöjen mittaus moottoriella simuloitiin tämän työn mallilla, jonka tuloksia vertailtiin kahden muun mallin tuottamiin tuloksiin saman mittauksen simuloinnista. Simuloitu konsentraatio ja hiukkaskoko sovitettiin mitattuihin arvoihin nukleaationopeutta ja hiilivetytipitoisuutta korjaamalla. Eri mallien ennustamat konsentraatiot ja hiukkaskoot poikkeavat toisistaan hieman, mutta ovat kuitenkin lähellä mitattuja arvoja.

Matkustajalaivan hiukkaspäästöjä simuloitiin, mutta laivapolttoaineen suuren rikkipitoisuuden vuoksi käytetyn nukleaationopeuden parametrisaation rikkihappopitoisuusalue ei ollut riittävä, eikä todellisesta ajotilanteesta mitattuja tuloksia ole saatavilla. Edellisten vuoksi saatiin laivan hiukkaspäästöille vain karkea arvio.

Laboratorioskaalaisen pakokaasulaimentimen suunnittelussa esiintyvien ongelmien, kuten matalan turbulenttisuuden, seinämädeposition ja lämmön johtumisen, tutkimiseen voidaan käyttää apuna luotua mallia. Täysin samanlaista hiukkasmuodostusta kuin todellisessa ulkoilmalaimenemisessä tapahtuisi, on ehkä mahdotonta saada aikaiseksi laboratorioskaalassa. Tämä johtuu siitä, että matalan turbulenttisuuden vuoksi kaasut eivät kulje samanlaista jäähtymis-laimenemisreittiä kuin ulkoilmatilanteessa. Yksinkertaisella laimentimella voidaan kuitenkin mahdollisesti tuottaa samanlainen hiukkasjakauma laimentimen optimaaliset käyttöparametrit löytämällä. Käyttöparametrit, kuten laimennusilman lämpötila, laimennussuhde ja kosteus, vaikuttavat simulaatioiden perusteella merkittävästi etenkin syntyneeseen hiukkaskonsentraatioon, mutta myös hiukkaskokoon. Turbulenttisella laimentimella hiukkasia muodostuu enemmän, mutta voimistunut seinämädepositio tulee haasteeksi.

LÄHTEET

- Abdul-Khalek, I., Kittelson, D., Brear, F. 1999. The Influence of Dilution Conditions on Diesel Exhaust Particle Size Distribution Measurements. SAE Technical Paper Series 1999-01-1142.
- ACEA: European Automobile Manufacturers' Association. Statistics. [WWW]. [viitattu 12.6.2013]. Saatavissa: <http://www.acea.be/collection/statistics>.
- Adamson, A. W. 1982. Physical Chemistry of Surfaces. 4th ed. John Wiley & Sons. 664 p.
- Albriet, B., Sartelet, K. N., Lacour, S., Carissimo, B., Seigneur, C. 2010. Modelling aerosol number distributions from a vehicle exhaust with an aerosol CFD model. Atmospheric Environment 44, 8, pp. 1126-1137.
- Allen, M. D., Raabe, O. G. 1985. Slip Correction Measurements of Spherical Solid Aerosol Particles in an Improved Millikan Apparatus. Aerosol Science & Technology 4, 3, pp. 269-286.
- ANSYS FLUENT Theory Guide. 816 p.
- ANSYS FLUENT Users Guide. 2070 p.
- AQMD: South Coast Air Quality Management District. Maricq, M. Gasoline Engines: Ultrafine Particle Emissions. [WWW]. [viitattu 12.6.2013]. Saatavissa: <http://www.aqmd.gov/>.
- Arnold, F., Pirjola, L., Rönkkö, T., Reichl, U., Schlager, H., Lähde, T., Heikkilä, J., Keskinen, J. 2012. First Online Measurements of Sulfuric Acid Gas in Modern Heavy-Duty Diesel Engine Exhaust: Implications for Nanoparticle Formation. Environmental Science & Technology 46, 20, pp. 11227-11234.
- Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N. 2002. Transport Phenomena. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc. 913 p.
- Crowe, C. T., Schwarzkopf, J. D., Sommerfeld, M., Tsuji, Y. 2011. Multiphase Flows with Droplets and Particles. 2nd ed. CRC Press. 494 p.
- Crüts, B., Van Etten, L., Törnqvist, H., Blomberg, A., Sandström, T., Mills, N. L., Borm, P. J. A. 2008. Exposure to diesel exhaust induces changes in EEG in human volunteers. Particle & Fibre Toxicology 5, 4, 11.
- DieselNet. [WWW]. [viitattu 13.6.2013]. Saatavissa: <http://www.dieselnet.com/>.

- Dockery, D. W., Pope, C. A., Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris, Jr. B. G., Speizer, F. E. 1993. An Association Between Air Pollution And Mortality in Six U.S. Cities. *The New England Journal of Medicine* 329, 24, pp. 1753-1759.
- Engel, T., Reid, P. 2006. *Physical Chemistry*. Pearson Education, Inc. 970 p.
- Giechaskiel, B., Ntziachristos, L., Samaras, Z. 2007. Effect of Speed and Speed-Transition on the Formation of Nucleation Mode Particles from a Light Duty Diesel Vehicle. SAE Technical Paper Series 2007-01-1110.
- Granryd, E. 1995. *Heat Transfer, Collection of Formulas and Tables of Thermal Properties*. The Royal Institute of Technology KTH. Stockholm. Sweden.
- Harrison, R. M. 1996. *Airborne Particulate Matter in the United Kingdom, Third Report of the Quality of Urban Air Review Group*, The University of Birmingham, Edgbaston, England.
- Haynes, W. M., Bruno, T. J., Lide, D. R. 2014. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 94th ed. Internet Version. CRC Press. [WWW]. [viitattu 1.7.2013]. Saatavissa: <http://www.hbcpnetbase.com/>.
- Herrmann, E., Brus, D., Hyvärinen, A.-P., Stratmann, F., Wilck, M., Lihavainen, H., Kulmala, M. 2010. A Computational Fluid Dynamics Approach to Nucleation in the Water-Sulfuric Acid System. *The Journal of Physical Chemistry A* 114, 31, pp. 8033-8042.
- Hinds, W. C. 1999. *Aerosol Technology*. 2nd ed. Wiley-Interscience. 483 p.
- Häkkinen, S. A. K., Äijälä, M., Lehtipalo, K., Junninen, H., Backman, J., Virkkula, A., Nieminen, T., Vestenius, M., Hakola, H., Ehn, M., Worsnop, D. R., Kulmala, M., Petäjä, T., Riipinen, I. 2012. Long-term volatility measurements of submicron atmospheric aerosol in Hyytiälä, Finland. *Atmospheric Chemistry & Physics* 12, 22, pp. 10771-10786.
- IMO: International Maritime Organization. [WWW]. [viitattu 30.9.2013]. Saatavissa: <http://www.imo.org/>.
- Kannosto, J., Lemmetty, M., Virtanen, A., Mäkelä, J. M., Keskinen, J., Junninen, H., Hussein, T., Aalto, P., Kulmala, M. 2008. Mode resolved density of atmospheric aerosol particles. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussion* 8, 2, pp. 7263-7288.
- Keskinen, J., Pietarinen, K., Lehtimäki, M. 1992. Electrical low pressure impactor. *Journal of Aerosol Science* 23, 4, pp. 353360.

- Keskinen, J., Rönkkö, T. 2010. Can Real-World Diesel Exhaust Particle Size Distribution be Reproduced in the Laboratory? A Critical Review. *Journal of the Air & Waste Management Association* 60, 10, pp. 1245-1255.
- Kim, D. H., Gautam, M., Gera, D. 2002. Modeling Nucleation and Coagulation Modes in the Formation of Particulate Matter inside a Turbulent Exhaust Plume of a Diesel Engine. *Journal of Colloid & Interface Science* 249, 1, pp. 96-103.
- Kittelson, D. B., Kadue, P. A., Sherrer, H. C., Loverien, R. E. 1988. Characterization of Diesel Particles in the Atmosphere. Coordinating Research Council AP-2 Project Group Final Report.
- Kittelson, D. B. 1998. Engines and Nanoparticles: a Review. *Journal of Aerosol Science* 29, 5-6, pp. 575-588.
- Kulmala, M., Lehtinen, K. E. J., Laaksonen, A. 2006. Cluster activation theory as an explanation of the linear dependence between formation rate of 3nm particles and sulphuric acid concentration. *Atmospheric Chemistry & Physics* 6, 3, pp. 787-793.
- Kulmala, M., Laaksonen, A. 1990. Binary Nucleation of Water-Sulfuric Acid System: Comparison of Classical Theories with Different H_2SO_4 Saturation Vapor Pressures. *Journal of Chemical Physics* 93, 1, pp. 696-701.
- Laakso, L., Hussein, T., Aarnio, P., Komppula, M., Hiltunen, V., Viisanen, Y., Kulmala, M. 2003. Diurnal and annual characteristics of particle mass and number concentrations in urban, rural and Arctic environments in Finland. *Atmospheric Environment* 37, 19, pp. 2629-2641.
- Lehtinen, K. E. J., Korhonen, H., Dal Maso, M., Kulmala, M. 2003. On the concept of condensation sink diameter. *Boreal Environment Research* 8, 4, pp. 405-411.
- Lehtinen, K. E. J., Kulmala, M. 2003. A model for particle formation and growth in the atmosphere with molecular resolution in size. *Atmospheric Chemistry & Physics* 3, 1, pp. 251-257.
- Lemmetty, M., Pirjola, L., Mäkelä, J. M., Rönkkö, T., Keskinen, J. 2006. Computation of Maximum Rate of Water-Sulphuric Acid Nucleation in Diesel Exhaust. *Journal of Aerosol Science* 37, 11, pp. 1596-1604.
- Lemmetty, M., Vehkamäki, H., Virtanen, A., Kulmala, M., Keskinen, J. 2007. Homogeneous Ternary H_2SO_4 - NH_3 - H_2O Nucleation and Diesel Exhaust: a Classical Approach. *Aerosol & Air Quality Research* 7, 4, pp. 489-499.

- Lemmetty, M., Rönkkö, T., Virtanen, A., Keskinen, J., Pirjola, L. 2006. The Effect of Sulphur in Diesel Exhaust Aerosol: Models Compared with Measurements. *Aerosol Science & Technology* 42, 11, pp. 916-929.
- Liu, Y. H., He, Z., Chan, T. L. 2011. Three-Dimensional Simulation of Exhaust Particle Dispersion and Concentration Fields in the Near-Wake Region of the Studied Ground Vehicle. *Aerosol Science & Technology* 45, 8, pp. 1019-1030.
- Lähde, T., Rönkkö, T., Virtanen, A., Schuck, T. J., Pirjola, L., Hämeri, K., Kulmala, M., Arnold, F., Rothe, D., Keskinen, J. 2009. Heavy Duty Diesel Engine Exhaust Aerosol Particle and Ion Measurements. *Environmental Science & Technology* 43, 1, pp. 163-168.
- Von Löwis, S. 2006. Measurements within the exhaust plume of a passenger car under real-atmospheric dilution and on-road driving conditions. Doctor of Science Thesis. Leipzig, Germany. Universität Leipzig.
- Maricq, M., Chase, R. E., Xu, N., Laing, P. M. 2002. The Effects of the Catalytic Converter and Fuel Sulfur Level on Motor Vehicle Particulate Matter Emissions: Light Duty Diesel Vehicles. *Environmental Science & Technology* 36, 2, pp. 283-289.
- Mathis, U., Ristimäki, J., Mohr, M., Keskinen, J., Ntziachristos, L., Samaras, Z., Mikkonen, P. 2004. Sampling Conditions for the Measurement of Nucleation Mode Particles in the Exhaust of a Diesel Vehicle. *Aerosol Science & Technology* 38, 12, pp. 1149-1160.
- Mazzarella, G., Esposito, V., Bianco, A., Ferraraccio, F., Prati, M. V., Lucariello, A., Manente, L., Mezzogiorno, A., De Luca, A. 2012. Inflammatory effects on human lung epithelial cells after exposure to diesel exhaust micron sub particles (PM_{1.0}) and pollen allergens. *Environmental Pollution* 161, 1, pp. 64-69.
- Mäkelä, J. M. Aerosolifysiikka. Luentokalvot. Tampereen teknillinen yliopisto.
- Neste Oil Oyj. Dieselpolttoaineopas [WWW]. [viitattu 12.6.2013]. Saatavissa: <http://www.neste.fi>.
- Noppel, M., Vehkamäki, H., Kulmala, M. 2002. An Improved Model for Hydrate Formation in Sulfuric Acid-Water Nucleation. *Journal of Chemical Physics* 116, 1, pp. 218-228.
- Olin, M. P. 2012. Dieselpakokaasun laimenemisprosessin numeerinen simulointi. Kandidaatintyö. Tampere. Tampereen teknillinen yliopisto. 42 s.

- Pirjola, L., Paasonen, P., Pfeiffer, D., Hussein, T., Hämeri, K., Koskentalo, T., Virtanen, A., Rönkkö, T., Keskinen, J., Pakkanen, T. 2006. Dispersion of particles and trace gases nearby a city highway: Mobile laboratory measurements in Finland. *Atmospheric Environment* 40, 5, pp. 867-879.
- Pirjola, L., Parviainen, H., Hussein, T., Valli, A., Hämeri, K., Aalto, P., Virtanen, A., Keskinen, J., Pakkanen, T. A., Mäkelä, T., Hillamo, R. E. 2004. "Sniffer-a novel tool for chasing vehicles and measuring traffic pollutants. *Atmospheric Environment* 38, 22, pp. 3625-3635.
- Pope, C. A. III, Burnet, R., Thun, M., Calle, E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G. 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *The Journal of the American Medical Association* 287, 9, pp. 1132-1141.
- Preining, O., Wagner, P. E., Pohl, F. G., Szymanski, W. 1981. *Heterogeneous Nucleation and Droplet Growth*. Vienna. University of Vienna. Institute of Experimental Physics.
- Pyykönen, J., Miettinen, M., Sippula, O., Leskinen, A., Raunemaa, T., Jokiniemi, J. 2007. Nucleation in a perforated tube diluter. *Journal of Aerosol Science* 38, 2, pp. 172-191.
- Ristimäki, J. 2001. Nanoparticle formation during diesel exhaust dilution. Master of Science thesis. Tampere. Tampere University of Technology. 62 p.
- Rönkkö, T., Virtanen, A., Kannosto, J., Keskinen, J., Lappi, M., Pirjola, L. 2007. Nucleation Mode Particles with a Nonvolatile Core in the Exhaust of a Heavy Duty Diesel Vehicle. *Environmental Science & Technology* 41, 18, pp. 6384-6389.
- Rönkkö, T., Virtanen, A., Vaaraslahti, K., Keskinen, J., Pirjola, L., Lappi, M. 2006. Effect of Dilution Conditions and Driving Parameters on Nucleation Mode Particles in Diesel Exhaust: Laboratory and On-Road Study. *Atmospheric Environment* 40, 16, pp. 2893-2901.
- Sakurai, H., Tobias, H. J., Park, K., Zarling, D., Docherty, K. S., Kittelson, D. B., McMurry, P. H., Ziemann, P. J. 2003. On-line measurements of diesel nanoparticle composition and volatility. *Atmospheric Environment* 37, 9-10, pp. 1199-1210.
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, M. J., Simoneit, B. R. T. 1999 Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 2. C1 through C30 Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks. *Environmental Science & Technology* 33, 10, pp. 1578-1587.

- Schneider, J., Hock, N., Weimer, S., Borrmann, S., Kirchner, U., Vogt, R., Scheer, V. 2005 Nucleation Particles in Diesel Exhaust: Composition Inferred from In Situ Mass Spectrometric Analysis. *Environmental Science & Technology* 39, 16, pp. 6153-6161.
- Seinfeld, J. H., Pandis, S. N. 2006. *Atmospheric Chemistry & Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc. 1203 p.
- Sihto, S.-L., Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Dal Maso, M., Petäjä, T., Riipinen, I., Korhonen, H., Arnold, F., Janson, R., Boy, M., Laaksonen, A., Lehtinen, K. E. J. 2006. Atmospheric sulphuric acid and aerosol formation: Implications from atmospheric measurements for nucleation and early growth mechanisms. *Atmospheric Chemistry & Physics* 6, 12, pp. 4079-4091.
- Siikonen, T. 2009 Virtaussimulointi. Opintomoniste. Aalto yliopisto.
- Sipilä, M., Berndt, T., Petäjä, T., Brus, D., Vanhanen, J., Stratmann, F., Patokoski, J., Mauldin, R. L. III, Hyvärinen, A.-P., Lihavainen, H., Kulmala, M. 2010. The Role of Sulfuric Acid in Atmospheric Nucleation. *Science* 327, 5970, pp. 1243-1246.
- Skillas, G., Künzel, S., Burtscher, H., Baltensperger, U., Siegmann, K. High fractal-like dimension of diesel soot agglomerates. *Journal of Aerosol Science* 29, 4, pp. 411-419.
- Sutherland, W. 1893. The viscosity of gases and molecular force. *Philosophical Magazine* S. 5, 36, pp. 507-531.
- Taleb, D.-E., Ponche, J.-L., Mirabel, P. 1996. Vapor Pressures in The Ternary System Water-Nitric Acid-Sulfuric Acid at Low Temperature: A Re-examination. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 101, D20, pp. 25967-25977.
- Tobias, H.J., Beving, D.E., Ziemann, P.J., Sakurai, H., Zuk, M., McMurry, P.H., Zarling, D., Waytulonis, R., Kittelson, D.B. 2001. Chemical Analysis of Diesel Engine Nanoparticles Using a Nano-DMA/Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer. *Environmental Science & Technology* 35, 11, pp. 2233-2243.
- Tominaga, Y., Stathopoulos, T. 2007. Turbulent Schmidt numbers for CFD analysis with various types of flowfield. *Atmospheric Environment* 41, 37, pp. 8091-8099.
- Uhrner, U., Von Löwis, S., Vehkamäki, H., Wehner, B., Bräsel, S., Hermann, M., Stratmann, F., Kulmala, M., Wiedensohler, A. 2007. Dilution and aerosol dynamics within a diesel car exhaust plume - CFD simulations of on-road measurement conditions. *Atmospheric Environment* 41, 35, pp. 7440-7461.

- Uhrner, U., Zallinger, M., Von Löwis, S., Vehkamäki, H., Wehner, B., Stratmann, F., Wiedensohler, A. 2011. Volatile Nanoparticle Formation and Growth within a Diluting Diesel Car Exhaust. *Journal of the Air & Waste Management Association* 61, 4, pp. 399-408.
- Ushakov, S., Valland, H., Nielsen, J. B., Hennie, E. 2012. Particulate emission characteristics from medium-speed marine diesel engines. *Proceedings of PACIFIC 2012 International Maritime Conference*. Sydney. Australia.
- Ushakov, S., Valland, H., Nielsen, J. B., Hennie, E. 2013. Particle size distributions from heavy-duty diesel engine operated on low-sulfur marine fuel. *Fuel Processing Technology* 106, 1, pp. 350-358.
- Ushakov, S., Valland, H., Æsøy, V. 2013. Combustion and emissions characteristics of fish oil fuel in a heavy-duty diesel engine. *Energy Conversion & Management* 65, 1, pp. 228-238.
- Vaaraslahti, K., Keskinen, J., Giechaskiel, B., Solla, A., Murtonen, T., Vesala, H. 2005. Effect of Lubricant on the Formation of Heavy-Duty Diesel Exhaust Nanoparticles. *Environmental Science & Technology* 39, 21, pp. 8497-8504.
- Vaaraslahti, K., Ristimäki, J., Virtanen, A., Keskinen, J., Giechaskiel, B., Solla, A. 2006. Effect of Oxidation Catalysts on Diesel Soot Particles. *Environmental Science & Technology* 40, 15, pp. 4776-4781.
- Vaaraslahti, K., Virtanen, A., Ristimäki, J., Keskinen, J. 2004. Nucleation Mode Formation in Heavy-Duty Diesel Exhaust with and without a Particulate Filter. *Environmental Science & Technology* 38, 18, pp. 4884-4890.
- Vehkamäki, H., Kulmala, M., Napari, I., Lehtinen, K. E. J., Timmreck, C., Noppel, M., Laaksonen, A. 2002. An improved parameterization for sulfuric acid-water nucleation rates for tropospheric and stratospheric conditions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107, D22, pp. AAC 3-1–AAC 3-10.
- Vehkamäki, H., Kulmala, M., Lehtinen, K. E. J. 2003. Modelling Binary Homogeneous Nucleation of Water-Sulfuric Acid Vapours: Parametrisation for High Temperature Emissions. *Environmental Science & Technology* 37, 15, pp. 3392-3398.
- Vehkamäki, H. 2006. *Classical Nucleation Theory in Multicomponent Systems*. Springer. 176 p.
- Versteeg, H. K. 2007. *An Introduction to Computational Fluid Dynamics, The Finite Volume Method*. 2nd ed. Pearson Education Limited. 511 p.

- Virtanen, A., Rönkkö, T., Kannosto, J., Ristimäki, J., Mäkelä, J., Keskinen, J., Pakkanen, T., Hillamo, R., Pirjola, L., Hämeri, K. 2006. Winter and summer time size distributions and densities of traffic-related aerosol particles at a busy highway in Helsinki. *Atmospheric Chemistry & Physics* 6, 9, pp. 2411-2421.
- Vogt, R., Scheer, V., Casati, R., Benter, T. 2003. On-Road Measurements of Particle Emission in the Exhaust Plume of a Diesel Passenger Car. *Environmental Science & Technology* 37, 18, pp. 4070-4076.
- Wang, S. C., Flagan, R. C. 1990. Scanning electrical mobility spectrometer. *Aerosol Science & Technology* 13, 2, pp. 230-240.
- Wang, Y. J., Zhang, K. M. 2011. Coupled turbulence and aerosol dynamics modeling of vehicle exhaust plumes using the CTAG model. *Atmospheric Environment* 59, 1, pp. 284-293.
- Wehner, B., Uhrner, U., von Löwis, S., Zallinger, M., Wiedensohler, A. 2009. Aerosol number size distributions within the exhaust plume of a diesel and a gasoline passenger car under on-road conditions and determination of emission factors. *Atmospheric Environment* 43, 6, pp. 1235-1245.
- Whitby, E., McMurry, P. H. 1997. Modal Aerosol Dynamics Modeling. *Aerosol Science & Technology* 27, 6, pp. 673-688.
- Whitby, E., Stratmann, F., Wilck, M. 2005. Fine Particle model (FPM) for FLUENT. Manual. 159 p.
- Willeke, K. 1976. Temperature Dependence of Particle Slip in a Gaseous Medium. *Journal of Aerosol Science* 7, 5, pp. 381-387.
- Wärtsilä 32 Product Guide. 190 p. [WWW]. [viitattu 30.9.2013]. Saatavissa: <http://www.wartsila.com>.
- Xiao, J. 1990. The Diffusion Mechanism of Hydrocarbons in Zeolites. Doctoral Thesis. Massachusetts. Massachusetts Institute of Technology. 195 p.
- Yaws, C. L. 1999. Chemical Properties Handbook. McGraw-Hill Education. 779 p.
- Ziemann, P. J., McMurry, P. H. 1998. Secondary Electron Yield Measurements as a Means for Probing Organic Films on Aerosol Particles. *Aerosol Science & Technology* 28, 1, pp. 77-90.